

**Thermodynamische und relaxationskinetische
Untersuchungen von
Protonenübertragungs-Reaktionen in Benzonitril**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Rudolf Süttinger
aus Steingaden (Obb.)

1980
—

**Thermodynamische und relaxationskinetische
Untersuchungen von
Protonenübertragungs-Reaktionen in Benzonitril**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Rudolf Süttinger
aus Steingaden (Obb.)

1980

Dekan:	Prof. Dr. G. Wegner
Leiter der Arbeit:	Doz. Dr. F. Strohbusch
Referent:	Doz. Dr. F. Strohbusch
Korreferent:	Prof. Dr. H. W. Zimmermann

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

19. Juni 1980



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1975 bis Januar 1980 unter der Leitung von Herrn Doz.Dr.F. Strohbusch am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Freiburg i.Br. durchgeführt.

Herrn Doz.Dr.F.Strohbusch bin ich für zahlreiche anregende Diskussionen und stete Hilfsbereitschaft zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof.Dr.H.W.Zimmermann danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit.

Herrn J.Schwart und Herrn T.Berthold sei für die Mithilfe bei präparativen Arbeiten und bei der Rektifikation von Lösungsmitteln gedankt.

Herrn Glasbläsermeister H.Böhler sei für seine geduldige Mitarbeit bei der Entwicklung und Herstellung der in dieser Arbeit benutzten speziellen Glasapparaturen gedankt.

Mein Dank gilt weiterhin allen Institutskollegen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Herrn H.Geiger sei für die Durchführung der photographischen Arbeiten gedankt.

Dem Land Baden-Württemberg danke ich für die Gewährung eines Graduierten-Darlehens.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes bin ich für die Zuwendung eines Promotionsstipendiums zu Dank verpflichtet.

Dem Rechenzentrum der Universität Freiburg danke ich für die Gewährung von Rechenzeit.

I n h a l t

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Auswahl des optimalen Reaktionssystems	11
2.1	Eigenschaften der Base	11
2.2	Eigenschaften der Säure	13
2.3	Voraussetzungen für relaxationskinetische Messungen	15
3.	Aufklärung des Reaktionsmechanismus durch spektralphotometrische Titration	21
3.1	Die Homokonjugation	
3.1.1	Allgemeines	
3.1.2	Bestimmung der Homokonjugationskonstante K_H	22
3.1.3	Homokonjugate Salze	30
3.2	Alternative Reaktionsmechanismen	32
3.2.1	1-Stufen-Mechanismen ohne Homokonjugat	35
3.2.2	1-Stufen-Mechanismen mit Homokonjugat	37
3.2.3	2-Stufen-Mechanismen ohne Homokonjugat	39
3.2.4	2-Stufen-Mechanismen mit Homokonjugat	41
3.2.5	3-Stufen-Mechanismen mit Homokonjugat	46
3.3	Der Reaktionsmechanismus der Systeme AO/3-Chlor-4-nitrophenol, AO/4-Nitrophenol und AO/3-Methyl-4-nitrophenol	53
3.4	Der Reaktionsmechanismus bei den "Säure-überschuß-Systemen"	61
3.5	Generelle Aspekte der Assoziation von Anionen in Benzonitril	70
4.	Die relaxationskinetischen Untersuchungen	72
4.1.	Die Temperatursprung-Methode	72
4.1.1	Allgemeines	72
4.1.2	Der T-Sprung , die Relaxationsamplitude	75

4.1.3	Die Aufheizung	76
4.2	Die Relaxationsausdrücke für mehrstufige Relaxationsprozesse	79
4.2.1	Allgemeines	79
4.2.2	Relaxationsausdruck für den Mechanismus "SIHK"	82
4.2.3	Relaxationsausdruck für den Mechanismus "SIDOHK"	84
4.2.4	Relaxationsausdruck für den Mechanismus "SIDOHK-A"	86
4.3	Ergebnisse der kinetischen Messungen	89
4.3.1	Die "SIHK"-Systeme	89
4.3.2	Die "Säureüberschuß-Systeme"	97
4.4	Diskussion der Ergebnisse	100
4.4.1	Die "SIHK"-Systeme	100
4.4.1.1	Die Diffusionskontrolle	100
4.4.1.2	Der Brønsted-Eigen-Plot	111
4.4.1.3	Die Aktivierungsparameter	114
4.4.2	Die "Säureüberschuß-Systeme"	118
5.	Experimenteller Teil	120
5.1.	Apparative Methodik	120
5.1.1	Die spektralphotometrische Titration	120
5.1.2	Probenvorbereitung bei T-Sprung-Messungen	121
5.1.3	Durchführung des T-Sprung-Experimentes	127
5.1.3.1	Der T-Sprung	127
5.1.3.2	Die Auswertung der T-Sprünge	128
5.2	Präparativer Teil	129
5.2.1	Reinigung von Lösungsmitteln	129
5.2.1.1	Reinigung von Benzonnitril	129
5.2.1.2	Reinigung von Acetonitril	130
5.2.2	Reinigung von Leitsalz	130
5.2.3	Reinigung von substituierten Phenolen	131
5.2.4	Reinigung von substituierten Benzoesäuren	133
5.2.5	Reinigung von Acridinorange	133

5.2.6	Präparation von 3-Chlor-4-nitrophenol	134
5.2.7	Präparation von 3,5-Dimethyl-4-nitrophenol	134
5.2.8	Präparation der Tetraalkylammoniumsalze von 4-nitrosubstituierten Phenolen	135
5.2.9	Präparation der Tetraalkylammoniumsalze mit homokonjugaten Anionen	136
6.	Zusammenfassung	137
	Literaturverzeichnis	140

1. Einleitung und Problemstellung

Protonenübertragungsreaktionen sind sehr wichtige Elementarschritte bei unzähligen Reaktionen in Chemie und Biochemie . Es ist ein Verdienst von M.Eigen, sowohl die apparativen wie auch die theoretischen Grundlagen für das Studium des Protonentransfers in entscheidender Weise geprägt zu haben /1/ .

Bis Anfang der Fünfziger-Jahre galten die Protonenübertragungsreaktionen zwischen "normalen" Säuren (-OH , bzw. -NH-Säuren) und Basen als "unmeßbar" schnell .

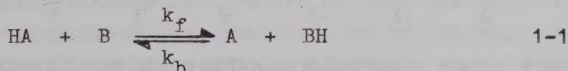
Durch Einführung neuer kinetischer Meßmethoden -der sog. Relaxationsverfahren- konnte nun in Zeitbereiche um ca. 1µsec für einen kinetischen Elementarprozeß eingedrungen werden.

Die neuesten Entwicklungen von relaxationskinetischen Meßapparaturen haben bereits eine untere Zeitgrenze im psec-Bereich . Somit konnten die bisher als ultraschnell geltenden Protonenübertragungsreaktionen (speziell in H₂O als Lösungsmittel) detailliert untersucht werden . In einer klassischen Arbeit berichtet Eigen /2/ über die Prinzipien des Protonentransfers im wässrigen Milieu.

Grundlage für das Verständnis des Protonentransfers im allgemeinen ist der Brønsted-Eigen-Plot.

Folgende sehr einfache Überlegungen führen zu obiger Auftragung :

Gegeben sei ein Säure-Base-Paar HA/B mit der korrespondierenden Säure BH und der korrespondierenden Base A



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{k_f}{k_b} \quad 1-2$$

Es gilt : $-\log K = pK_{HA} - pK_{BH} = \Delta pK$ 1-3

Wenn der Protonentransfer in der thermodynamisch günstigen Richtung abläuft, so ergibt die bloße Anwendung der fundamentalen Beziehungen 1-2 und 1-3 folgenden Zusammenhang:

Wenn $K \gg 1$ (d.h. $\Delta pK \ll 0$), so sollte die Hinreaktion ohne Hemmung - also schnellst möglich und somit diffusionskontrolliert - ablaufen. k_f sollte von ΔpK unabhängig sein. Die Rückreaktion ist dann aber linear von ΔpK abhängig, die Steigung im $\lg k$ vs. ΔpK - Diagramm beträgt $\text{tg} \alpha = 1$.

$\log k_b = \log k_f + \Delta pK$ 1-4

Analoge Überlegungen lassen sich anstellen, wenn $K \ll 1$ (d.h. $\Delta pK \gg 0$) ist.

In Abb.1 sind diese Überlegungen graphisch veranschaulicht.

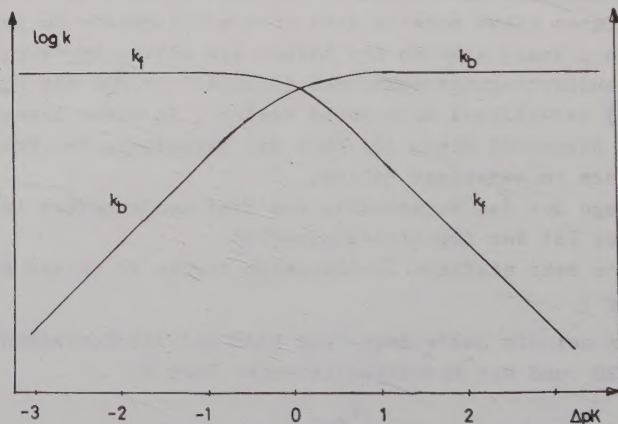


Abb.1 : Der Brønsted-Eigen-Plot für ein ideales Säure-Base-Paar .

Jede Säure-Base-Reaktion, die nach obigen, idealisierenden

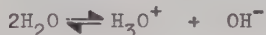
Vorstellungen abläuft, sollte einen streng linearen Brønsted-Eigen-Plot mit einem scharfen Übergang bei $\Delta \text{pK} = 0$ ergeben. Ein streng-linearer Zusammenhang obiger Art ist aber sehr selten zu finden - ein Hinweis dafür, daß der Protonentransfer komplexer ablaufen dürfte als oben angenommen.

Eigen und Mitarbeiter /2/ konnten zeigen, daß im wässrigen Milieu die Kinetik des Protonentransfers durch 3 Elementarreaktionen bestimmt wird:

1. Die Dissoziation der Säure (Protolyse)



2. Die Dissoziation des Lösungsmittels (Autoprotolyse)



3. Die Hydrolyse des freien Anions



Weiterhin zeigten obige Autoren, daß der Protonentransfer (zwischen "normalen" Säuren und Basen) in wässriger Lösung nur über komplexere H-Brückenassoziate des Solvens möglich ist und diffusionskontrolliert verläuft.

In diesem Zusammenhang sei an den Grotthuss'schen Sprung-Mechanismus erinnert /3/.

Weiterhin spielt die Solvatation der reagierenden ionischen Spezies eine außerordentlich große Rolle.

Es ist von Interesse, den Protonentransfer möglichst ohne direkte oder indirekte Beteiligung der Solvensmoleküle zu studieren. Mit Hilfe der Theorie von Markus /4-6/ ist versucht worden, den energetischen Einfluß des Solvens bei der Berechnung der Aktivierungsparameter zu separieren, um so den eigentlichen Protonentransfer ("intrinsic proton transfer") zu erfassen;

mehr als ein abschätzender Charakter kann aber obiger Prozedur nicht zugestanden werden . Es ist daher von experimentellem Interesse, den Protonentransfer in Lösungsmitteln zu untersuchen, bei denen die bisher in wässriger Lösung beobachteten Solvatationseffekte und H-Brückenassoziate von vornherein nur eine untergeordnete Rolle spielen .

Als Alternative zum Lösungsmittel H_2O bieten sich Lösungsmittel mit geringer Polarität und vernachlässigbar kleiner Autoprotolysekonstante an .

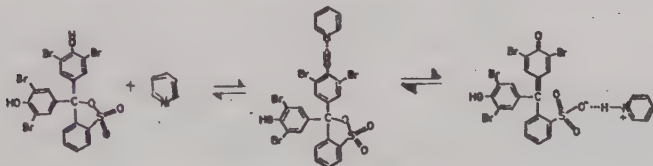
Die erste Arbeit, in der die Kinetik des Protonentransfers in einem aprotischen Lösungsmittel untersucht wurde, stammt von Caldin /7/ . Er untersuchte den Protonentransfer zwischen der Indikatorsäure 2,4-Dinitrophenol und aliphatischen Aminen in dem aprotischen Lösungsmittel Chlorbenzol . Zunächst stellte Caldin fest, daß der Protonentransfer gemäß



ablaufen sollte: ein 1-Stufenprozeß unter Bildung von Ionenpaaren . Der Wert für k_f liegt überraschenderweise 20-300-fach unter dem Wert für k_d , der bei Diffusionskontrolle zu erwarten wäre . Caldin /8/ und Ivin /9,10/ untersuchten das gleiche System in anderen halogenierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel (Brombenzol, Jodbenzol, n-Pentylchlorid, n-Butylchlorid) und Nitrobenzol . Die Autoren interpretierten die Ergebnisse z.T. wiederum mit einem Mechanismus gemäß 1-5, wobei k_f wieder weit unter dem Wert bei Diffusionskontrolle lag . Der Befund einer negativen Aktivierungsenergie für die Reaktion 1-5 in der Arbeit von Ivin /10/ konnte zunächst nicht befriedigend interpretiert werden . Crooks /11/ untersuchte den Protonentransfer zwischen Bromphenolblau und aromatischen Aminen. Auch er fand für einen Fall (Bromphenolblau + 2,6-Lutidin) eine negative Aktivierungsenergie für die Hinreaktion, wenn der Mechanismus 1-5 gültig sein sollte . Crooks postulierte nun einen 2-Stufenmechanismus gemäß



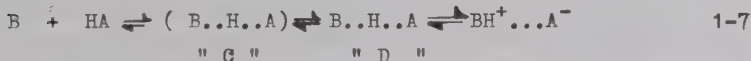
wobei als Zwischenprodukt eine H-Brücken-gebundene Spezies angenommen wird. Mit diesem Mechanismus konnte er indirekt die negative Aktivierungsenergie für den Bruttoprozeß 1-5 erklären. Weitere Untersuchungen von Crooks et al./12,13/ mit der Indikatorsäure Bromphenolblau und aliphatischen bzw. aromatischen Aminen bestätigten die Annahme des 2-Stufenmechanismus 1-6. Im Falle der aromatischen Amine ist der zweite Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend. Betrachtet man die Strukturen von Zwischenstufe und Produkt, so ist obiges Ergebnis keine Überraschung:



Während des zweiten Teilschrittes muß das Basenmolekül unter Sprengung des Sultonringes zur SO_3 -Gruppe wandern, um dort ein Ionenpaar zu bilden, wobei auch eine beträchtliche Umorganisation der Solvenshülle zu erwarten ist.

Obiges Beispiel ist für den Protonentransfer aus einer H-Brücke zu einem Ionenpaar sehr untypisch.

Der Protonentransfer läßt sich repräsentativer an der einfacher gebauten Indikatorsäure 2,4-Dinitrophenol und tertiären Aminen verfolgen. In den Arbeiten von Ivin et al. /10,15/, in denen Chlorbenzol als Lösungsmittel benutzt wurde, ist erstmals ein 3-Stufenmechanismus postuliert worden; dem H-Brücken-Komplex ist noch ein sog. "Begegnungskomplex" C ("encounter-complex") vorgelagert.



Der Encounter-Komplex ist fiktiver Natur und thermodynamisch nicht erfaßbar.

Wichtiges Datenmaterial für die Diskussion des 3-Stufenmechanismus 1-7 liefern die Arbeiten von Burfoot et al./16,17/. Er untersuchte für das System Magenta E + Tri-n-butylamin

die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion von der Viskosität des Lösungsmittels (Jodbenzol, Brombenzol, Chlorbenzol, n-Pentylchlorid, n-Butylchlorid). Die Theorie der Diffusionskontrolle nach Smoluchowski /18, 16, 17/ fordert eine lineare Abhängigkeit von k_f^{-1} und der Viskosität η gemäß

$$k_f^{-1} = \eta / 4RT \quad 1-8$$

Die Burfoot'schen Ergebnisse zeigten aber, daß eine Auftragung gemäß 1-8

- a) keine Nullpunktsgerade ergibt, sondern einen endlichen Ordinatenabschnitt hat
- b) eine Steigung besitzt, die um Größenordnungen größer ist als der Sollwert $\text{tg} \alpha = 1/4RT$.

Von Noyes /19/ stammt eine modifizierte Ableitung zur Berechnung von k_f bei Diffusionskontrolle. Durch Anwendung der Noyes'schen Theorie in Kombination mit einer Steady-State-Behandlung der Spezies C und D im Schema 1-7 konnte Burfoot seine Ergebnisse in konsistenter Weise erklären. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die monomolekulare Umwandlung des Encounter-Komplexes C in den H-Brücken-Komplex D, sodaß das Schema 1-7 kinetisch mit "schnell-langsam-schnell" beschrieben werden kann.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist auch bei Burfoots Arbeiten wesentlich langsamer, als es bei Diffusionskontrolle zu erwarten wäre. Ob die Viskositätsabhängigkeit von k_f (für die Bruttoreaktion) einer translatorischen Diffusion im Schritt 1 von Schema 1-7 oder einer Rotationsdiffusion im Encounter-Komplex (zur Ausbildung der optimalen Konfiguration für H-Brücken) zuzuschreiben ist, wurde in den Arbeiten von Caldin et al. /20/ und Burfoot et al. /17/ diskutiert. Dieser Themenkomplex bedarf aber noch einer endgültigen Klärung.

Man kann die Ergebnisse der oben zitierten Autoren dahingehend zusammenfassen, daß beim Protonentransfer im aprotischen Milieu niedriger DK H-Brückenassoziate wesentlichen Einfluß auf den Mechanismus haben. Die Kinetik wird im wesentlichen durch die Umwandlung Encounter-Komplex $\rightarrow$ H-Brückenassoziat bestimmt. Der Protonentransfer aus der H-Brücke in das Ionenpaar verläuft so schnell, daß er sich einer Messung entzieht. Wir wollen nun das Augenmerk auf die H-Brücken-gebundene Spezies B..H..A legen.

Es sollte möglich sein, durch Erhöhung der DK des aprotischen Lösungsmittels die Ausbildung dieser H-Brücken (die ja charakteristisch für Lösungsmittel niedriger DK ist) zu unterbinden.

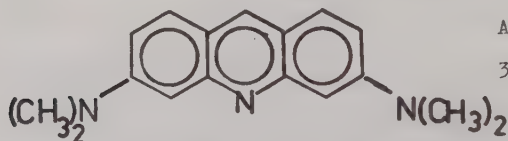
Baba et al. /21/ untersuchten das Säure-Base-Gleichgewicht von 4-Nitrophenol mit Triäthylamin in aprotischen Lösungsmitteln verschiedener DK. Durch spektralphotometrische Titration der Indikatorsäure 4-Nitrophenol konnte Baba je nach dem gewählten Lösungsmittel verschiedene Assoziationsmechanismen feststellen:

Lösungsmittel	DK	Mechanismus		
Isooctan	1.94	$B + HA \rightleftharpoons B..H..A$	H-Brücke	
1,2-Dichlor- äthan	10.7	$B + HA \rightleftharpoons B..H..A \rightleftharpoons BH^+..A^-$	H-Brücke + Ionenpaar	
Acetonitril	37.5	$B + HA \rightleftharpoons BH^+..A^-$	Ionenpaar	

Andere Arbeiten /22-28/ über die Säure-Base-Gleichgewichte von substituierten Nitrophenolen mit aliphatischen und aromatischen Aminen bestätigten im wesentlichen die Ergebnisse von Baba.

Besonders vielversprechend für die Untersuchung des Protonen-

transfers erscheinen die dipolar-aprotischen Lösungsmittel Benzonitril (BN) und Acetonitril (CH_3CN). Bei Babas Untersuchungen in Acetonitril findet beispielsweise die vollständige Protonenübertragung thermodynamisch gesehen nur in einem nachweisbaren Schritt statt- an und für sich ist das die optimale Voraussetzung für die Untersuchung des Protonentransfers. In eigenen Vorarbeiten /28/ konnte in CH_3CN die Kinetik und Thermodynamik der Protonenübertragung zwischen p-Nitrobenzoesäure und der Indikatorbase Acridinorange



Acridinorange (AO)

3,6-Bis-dimethylaminoacridin

als 1-Stufenreaktion unter Bildung freier Ionen identifiziert werden :



Die Protonierung findet am Ring-N von AO statt.

Allerdings waren die Meßbedingungen bei den T-Sprung-Experimenten nicht optimal, da wegen sehr kurzer Relaxationszeiten und geringer Relaxationsamplituden das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig war.

Es sollte sich im Laufe dieser Arbeit herausstellen, daß das ebenfalls dipolar-aprotische Lösungsmittel Benzonitril ($\epsilon = 25.2$) für die thermodynamischen Untersuchungen die gleich günstigen Eigenschaften aufweist wie CH_3CN ; für relaxationskinetische Untersuchungen erwies sich Benzonitril als weitaus geeigneter. Auf der Suche nach alternativen Säurepartnern für die Indikatorbase AO kristallisierte sich mehr und mehr ein Problem heraus, das für dipolar-aprotische Lösungsmittel charakteristisch ist: das Phänomen der Homokonjugation.

Das Anion A^- wird in BN und CH_3CN so schlecht solvatisiert (BN und CH_3CN sind extrem schlechte H-Brücken-Donatoren), daß

Vor allem die vorgelagerten Gleichgewichte ①, ②, ④ und ⑨ dürften die Aufklärung des direkten Protonentransfers stören. Glücklicherweise sind die meisten organischen Säuren, die für die Säure-Base-Reaktion mit AO in Betracht kommen, in CH_3CN praktisch undissoziiert /29,32-34,36-38,41,42,44-46/. Dies gilt auch für Benzonitril /47/.

Weiterhin gibt es Hinweise, daß viele organische Säuren in CH_3CN bis zu einer Konzentration von ca. 0.2 m monomer vorliegen /48/.

Schließlich zeigt die Arbeit von Baba et al. /21/ und eigene Vorarbeiten /28/, daß das vorgelagerte Gleichgewicht ① im Schema 1-11 bei relativ aciden Säurepartnern nicht auftreten kann.

Dies führte zu der begründeten Erwartung, den Protonentransfer ohne vorgelagerte H-Brücken-Spezies verfolgen zu können.

Die Wahl der Lösungsmittel BN und CH_3CN bringt es jedoch mit sich, daß nach vorgelagerte Nebengleichgewichte bezüglich des eigentlichen Protonentransfers in Kauf genommen werden müssen. Ziel dieser Arbeit war es, aus der Vielzahl der Gleichgewichtskombinationen von Schema 1-11 durch geeignete Auswahl der Säurepartner ein möglichst einfaches Gesamtschema zu entwerfen und den Gesamtmechanismus sowie die dazugehörigen Einzelschritte thermodynamisch zu identifizieren. Die thermodynamischen Daten werden dann für die kinetische Analyse der Protonenübertragungsreaktion ($\text{B} + \text{HA} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{A}^-$ oder $\text{B} + \text{HA} \rightleftharpoons \text{BH}^+ \cdots \text{A}^-$) herangezogen.

2. Auswahl des optimalen Reaktionssystems

Die in Kap.1 bereits angedeuteten Kriterien für die Auswahl geeigneter Reaktionspartner sollen hier detailliert erörtert werden.

Die Auswahl des optimalen Säure-Base-Paares wird durch die Methoden bestimmt, mit denen die Thermodynamik und Kinetik des Protonentransfers untersucht wird.

Die Gleichgewichtsuntersuchungen werden mit Hilfe der temperaturabhängigen spektralphotometrischen Titration durchgeführt, die Kinetik soll mit dem Temperatursprung-Verfahren aufgeklärt werden.

Für die spektralphotometrische Titration sind folgende Kriterien zu beachten :

2.1 Eigenschaften der Base

a) Die protonierte Base sollte ein möglichst langwelliges Absorptionsmaximum mit möglichst hohen Extinktionskoeffizienten haben. Somit kann bei relativ geringen Einwaagekonzentrationen gearbeitet werden, Eigenassoziate der freien Base sollten damit auszuschließen sein.

Die Indikatorbase Acridinorange (AO, vgl.S.8) erfüllt obige Bedingungen in optimaler Weise: sie besitzt in ihrer protonierten Form AOH^+ ein langwelliges Maximum bei $\nu^* = 20400 \text{ cm}^{-1}$ (bezogen auf CH_3CN als Lösungsmittel), der Extinktionskoeffizient beträgt bei der Meßwellenzahl von $\nu^* = 20000 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon = 63700$. Bei dieser Wellenzahl absorbiert die freie Base AO nicht.

Vgl.hierzu Abb.2 und Tabelle 1 !

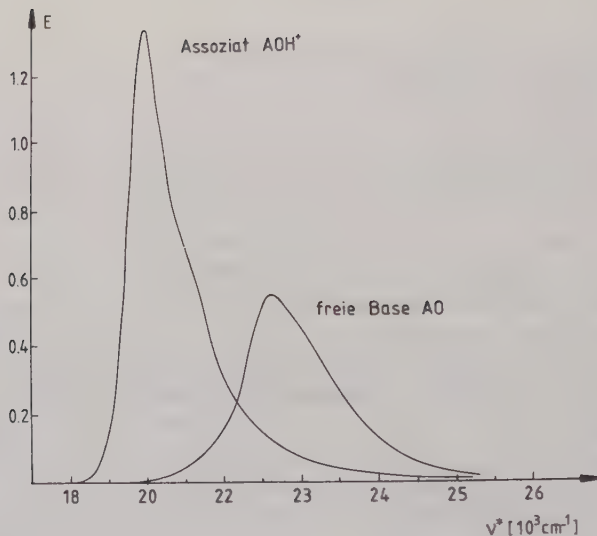


Abb.2: AO bzw. AOH^+ in CH_3CN

Maximum der freien Base AO : $\nu^* = 23600 \text{ cm}^{-1}$

Maximum von AOH^+ : $\nu^* = 20400 \text{ cm}^{-1}$

	CH_3CN	BN
$\epsilon_{\text{AO max}}$	24200 ± 200	24400 ± 400
ϵ_{AOH^+} $\nu^* = 20\ 000 \text{ cm}^{-1}$	63700 ± 1100	69600 ± 700

Tab. 1 : Extinktionskoeffizienten von AO bzw. AOH^+
 $I=0,1 \text{ m}$ (TBAHP)⊗

b) Protonierte und freie Base sollten im zu untersuchenden Konzentrationsbereich möglichst keine homokonjugaten Spezies gemäß



bilden.

⊗ TBAHP = Tetraäthylammoniumhexafluorophosphat (Leitsalz)

Dank der hohen Extinktionskoeffizienten für AOH^+ kann der Konzentrationsbereich bei $(2-20) \cdot 10^{-5}$ m gehalten werden. In diesem Konzentrationsbereich ist wegen der relativ kleinen Homokonjugationskonstante K_{BHB^+} in CH_3CN die Bildung von BHB^+ zu vernachlässigen/49-51/. Gleiches Verhalten sollte auch für das Lösungsmittel Benzonitril zu erwarten sein.

c) Die freie Base bzw. deren protonierte Form sollten in Lösung stabil sein. Leider stellte sich bei den Gleichgewichtsuntersuchungen heraus, daß die freie Base AO in CH_3CN bzw. BN unter Einwirkung von Licht zersetzt wird. Die Zersetzungsrates beträgt ca. 0.5 %/min. AOH^+ hingegen ist in CH_3CN und in BN stabil.

Die Zersetzung von AO in den genannten Lösungsmitteln kann dadurch verhindert werden, daß man die Glasgefäße, in denen die Untersuchungen durchgeführt werden, mit einer braunen Lichtschutzfarbe (einer sog. Diffusionsfarbe, die in das Gerät eingebrannt wird) behandelt.

2.2 Eigenschaften der Säure

a) Säurestärke

Die Säurestärke soll so gewählt werden, daß im Rahmen der minimal bzw. maximal einwägbaren Menge (ca. 0.1 mg bis ca. 15 g) eine Stammlösung entsteht, die bei der Reaktion mit AO einen Umsatz gewährleistet, der deutlich zwischen vollständiger Titration und reinem Verdünnungseffekt liegen soll. Phenolderivate bzw. Benzoesäurederivate liegen in diesem gewünschten Säurestärkebereich.

b) UV-spektroskopische Eigenschaften.

Die längstwellige Bande des Säureanions sollte nicht im Bereich der AOH^+ -Bande liegen. Bei einigen Nitrophenolderivaten ist dies jedoch der Fall.

c) Eigenassoziation

Phenol- bzw. Benzoesäure-Derivate bilden in Lösungsmitteln niedriger DK bekanntlich Dimere und Oligomere. In CH_3CN sind Dimeren-Gleichgewichte ebenfalls beobachtet worden. Allerdings wird die Selbstassoziation von z.B. Carbonsäuren in CH_3CN erst ab einer Konzentration von ca. 0,2 m bemerkbar.

Bei den Gleichgewichtsuntersuchungen in CH_3CN und BN wurde die Säurekonzentration stets unter 0,2 m gehalten. Dimere Spezies wurden nicht beobachtet.

d) Lichtempfindlichkeit

Von vielen halogensubstituierten Phenolen ist bekannt, daß sie sich bereits in Festform unter Lichteinfluß sehr rasch zersetzen. Ebenso zeigen viele halogensubstituierte Phenole, die in Festform photochemisch stabil sind, in Lösung eine bemerkenswerte Instabilität. Die Zersetzung der Phenolderivate ist an der zeitabhängigen Veränderung der UV-Spektren bequem zu verfolgen.

e) Homokonjugation

Im Verlauf der thermodynamischen Untersuchung mit relativ acidischen Säuren (d.h. Einwaagekonzentration von Säure und Base liegen im gleichen Bereich) war es unbedingt erforderlich, die Homokonjugationskonstante K_H für die Reaktion



gesondert zu bestimmen.

Die Bestimmung von K_H geschah durch spektralphotometrische Titration der entsprechenden Salze mit der Säure (s.S.22). Die Bestimmung der K_H -Werte kann aber nur dann ohne Komplikationen geschehen, wenn die UV-Spektren von A^- und HA_2^- sich im Bereich der längstwelligsten Bande von A^- nicht überschneiden. Diese Eigenschaften besitzen leider nur wenige 4-nitrosubstituierte Phenole.

f) Säureüberschuß-Systeme

Bei der Titration von AO mit relativ schwachen Säuren muß die Säure im großen Überschuß (verglichen mit der Einwaagekonzentration der Base) zugegeben werden. Vgl.hierzu die Spalte " C_{HAO} / C_{Bo} " in den Tabellen 2 bis 5 . Bei diesen Systemen ist eine separate Bestimmung von K_H nicht unbedingt erforderlich.

g) ortho -Substitution

Die Auswahl der aromatischen Säuren wurde auf nicht-ortho-substituierte Derivate beschränkt . Ortho-Substituenten können beim Protonentransfer sehr störend wirken, sei es durch intramolekulare H-Brückenblockierung oder durch sterische Hinderung.

Die Auswahl der optimalen Säurepartner für die Gleichgewichtsmessungen wird also durch die Kriterien 2.2a-2.2g schon sehr stark eingeschränkt . Wenn nur eines dieser Kriterien sich als ungünstig erweist, muß die entsprechende Säure als ungeeignet für weitere Untersuchungen angesehen werden .

Eine weitere Einschränkung bei der Auswahl der Säuren ist durch die Voraussetzungen für die relaxationskinetischen Messungen gegeben.

2.3 Voraussetzungen für relaxationskinetische Messungen.

Zur Messung auswertbarer Relaxationssignale müssen u.a.

2 Bedingungen erfüllt sein :

a) Das Signal/Rausch-Verhältnis sollte möglichst groß gehalten werden ($> 10:1$), d.h. die Relaxationsamplituden sollten nicht zu klein gewählt werden. Weiterhin sollte die Zeitbasis in günstiger Korrelation zur Relaxationsamplitude stehen. Kleine Relaxationsamplituden bei kleinen Zeitbasen sind die ungünstigste Kombination bei der Messung von Relaxationskurven.

b) Bei dem in dieser Arbeit verwendeten T-Sprungapparat waren Relaxationszeiten 5-7 μsec nicht mehr meßbar. Diese untere Zeitgrenze wird durch die sog. "Aufheizung" des Meßzellenvolumens vorgegeben. Die Relaxationszeiten sollten also grob im Bereich $\tau > 10 \mu\text{sec}$ liegen.

--

Für jede in Frage kommende Säure wurde in Vorversuchen das Relaxationsverhalten des Systems AO / Säure getestet-sowohl in CH_3CN wie auch in BN. Es wurde zunächst willkürlich angenommen, daß nur eine Relaxationszeit beobachtbar sei. Diese Relaxationszeit wurde am Oszilloskop abgeschätzt. Die Ergebnisse der relaxationskinetischen Tests und eine Auflistung der Kriterien von Abschnitt 2.2 sind in den Tabellen 2 bis 5 gegeben.

Säurepartner -Phenol	$C_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{AO}}$ 50% Umsatz	Säureüberschuß- System ?	Fremdb- sorption bei 20000cm ⁻¹ ?	Licht- empfindlich ?	K_{H} meßbar ?	Relaxations- amplitude mV	Relaxations- zeiten μsec	Für Untersuchungen geeignet ?
3,4-Dinitro	0,46	nein	ja	nein	ja	20-50	10	nein
4-Nitro	14,8	nein	nein	nein	ja	100-300	10-20	(ja)
4-Cyan	100	ja	nein	nein	nein	50	10	nein
3,4-Dichlor	100	ja	nein	ja	nein	50-100	10	nein

Tab.2: AO/Phenolderivate in CH_3CN , $I=0,1\%$ (TBMP)

Säurepartner -Phenol	C_{HAO} / C_{BO} 50% Umsatz	Säureüber- schuß-System?	Fremd- absorption bei 20000cm	Licht- empfindlich?	K_H meßbar?	Relaxations- amplituden mV	Relaxations- zeiten µsec
3,4-Dinitro	0,8	nein	ja	nein	ja	50	-
3-Of ₃ - 4-nitro	0,8	nein	nein	nein	ja	20-200	40-50
3-Chlor- 4-Nitro	1,2	nein	nein	nein	ja	40-340	25-45
4-Nitro	8,0	nein	nein	nein	ja	40-300	20-50
3-Methyl- 4-Nitro	6,3	nein	nein	nein	ja	60-610	30-100
3,4,5-Tri- chlor	8,2	nein	nein	nein	nein	150-560	25-100
3,5-Dichlor	18	(ja)	nein	nein	nein	120-640	20-55
4-Cyan	30	ja	nein	nein	nein	20-280	20-70
3,5-Dimethyl- 4-nitro	50	ja	nein	ja	nein	110-550	20-110
3,4-Dichlor	6	nein	nein	ja	nein	50-300	20-45
3-Nitro	-	-	ja	-	-	-	-
4-Brom	250	ja	nein	nein	indirekt	120-600	20-60
4-Chlor	-	-	-	ja	-	-	-
4-Chlor- 3-methyl	380	ja	nein	nein	indirekt	170-700	20-50
4-Chlor- 3,5-dimethyl	600	ja	nein	nein	indirekt	240-640	18-80
4-Fluor	750	ja	nein	nein	indirekt	220-600	15-65
3,5-Dimethyl	2400	ja	nein	nein	indirekt	250-600	18-50

Tab.4 : AD/Phenolderivate in BN , I=0,1m (TEAP)

Säurepartner -benzoesäure	$\frac{C_{H_2O}}{C_{Bo}}$ 50% Umsatz	Säureüber- schuß-System?	Fremd- absorption bei 20000cm ⁻¹	Licht- empfindlich ?
3,5-Dinitro	0.8	nein	nein	nein
4-Chlor - 3Nitro	0.5	nein	nein	nein
4-Nitro	0.5	nein	nein	nein
3,5-Dichlor	0.7	nein	nein	nein
3,4-Dichlor	0.6	nein	nein	ja
3-Brom	1.4	nein	nein	nein
3-Nitro	0.6	nein	nein	nein
unsubstituiert	12.6	(ja)	nein	nein
3,4-Dimethyl	10	nein	nein	nein
4-Chlor	4.5	nein	nein	ja
3-Chlor	1.2	nein	nein	nein
4-brom	1.4	nein	nein	nein
3-Methoxy	5	nein	nein	nein
4-Me ₂ CH ₃	9	nein	nein	nein

Tab.3 : AO/Benzoesäurederivate in CH₃C

meßbar?	Relaxations- amplituden mV	Relaxations- zeiten μ sec	Für untersuchungen geeignet ?
nein	-	-	nein
nein	20-110	15-80	nein
nein	30-120	10-50	(ja)
nein	20-160	10-40	nein
nein	30-160	10-40	nein
nein	30-180	15	nein
nein	40-100	20-50	nein
nein	100-400	15	nein
nein	110-450	15	nein
nein	70-190	25	nein
nein	50-180	10-30	nein
direkt	70-170	15-30	(ja)
nein	60-270	10-30	nein
nein	30-200	30-40	nein

$I=0,1\text{m}$ (TBAHP)

Die Systeme lassen sich in 4 Gruppen zusammenfassen:

- I) AO / Phenolderivate in CH_3CN
- II) AO / Benzoessäurederivate in CH_3CN
- III) AO / Phenolderivate in BN
- IV) AO / Benzoessäurederivate in BN

zur Tab.2 :

Die Systeme der Gruppe I haben zu kurze Relaxationszeiten.

↳ liegt praktisch im Bereich der Aufheizung .

zur Tab.3 :

Die Systeme der Gruppe II haben in den meisten Fällen genügend große Relaxationsamplituden und genügend lange Relaxationszeiten. In keinem der Fälle handelt es sich um Säureüberschuß-Systeme. Die daher notwendige Bestimmung der Konstante K_H kann wegen den sehr ungünstigen UV-spektroskopischen Eigenschaften von Säure bzw. Säureanion mit der Methode der spektralphotometrischen Titration nicht ausgeführt werden.

zur Tab.5 :

Für die Systeme der Gruppe IV gilt, daß die Bestimmung der K_H -Werte nicht nur wegen der für die Gruppe II angeführten Gründe erschwert ist . Zusätzlich muß beachtet werden ,daß BN im UV-Spektrum ab 33500 cm^{-1} eine merkliche Eigenabsorption besitzt. Viele Benzoessäurederivate haben ihre charakteristischen Banden aber erst im kürzerwelligen Bereich (ca. 35000 cm^{-1}) .

zur Tab.4 :

Die Untersuchung der Phenolderivate mit AO in BN (Gruppe III) zeichnet sich im Vergleich zu den anderen Systemen durch folgende Vorteile aus:

a) Die Relaxationsamplituden und die Relaxationszeiten sind groß genug, um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzeugen.

b) Die UV-spektroskopischen Eigenschaften speziell der 4-nitro-substituierten Phenole (Phenolat-Banden bei ca. $22000-23000\text{cm}^{-1}$) lassen eine bequeme Bestimmung der K_H -Werte im Lösungsmittel BN zu.

c) Die nicht-nitro-substituierten Phenole müssen wegen ihrer relativ geringen Acidität in BN meist in solch großem Überschuß zugegeben werden, daß bei der Aufklärung des Assoziationsmechanismus die Gleichgewichtskonzentration der freien Säure HA mit der Einwaagekonzentration gleichgesetzt werden kann. K_H kann indirekt aus den Titrationsdaten bestimmt werden - ein genereller Vorteil aller Säureüberschuß-Systeme.

Die Untersuchung folgender Systeme in BN als Lösungsmittel wurde nach vorangegangenen Kriterien als lohnenswert angesehen:

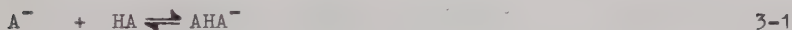
- AO + 3-Chlor-4-nitrophenol
- AO + 4-Nitrophenol
- AO + 3-Methyl-4-Nitrophenol
- AO + 3,5-Dichlorphenol
- AO + 4-Bromphenol
- AO + 4-Chlor-3-methylphenol
- AO + 4-Chlor-3,5-dimethylphenol
- AO + 4-Fluorphenol
- AO + 3,5-Dimethylphenol

3. Aufklärung des Reaktionsmechanismus durch spektral- photometrische Titration

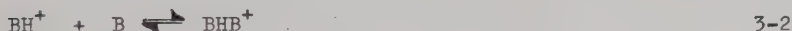
3.1 Die Homokonjugation: H-Brückenassoziate von Anionen bzw. Kationen

3.1.1 Allgemeines

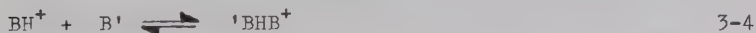
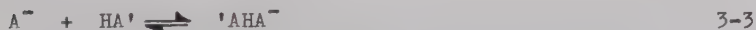
Bei der Solvatation geladener Spezies in organischen Lösungsmitteln spielen H-Brückenassoziate eine entscheidende Rolle. "Nackte" Anionen bzw. Kationen sind energetisch gesehen sehr ungünstig, da die Ladung auf sehr engem Raum konzentriert ist. Als "Hilfssolvans" wird nun der protonenhaltige, überschüssige Reaktionspartner assoziiert:



bzw.

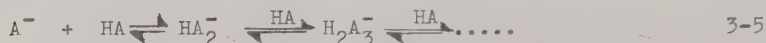


In beiden Fällen erhalten wir H-Brücken-gebundene Spezies. AHA^- nennt man das homokonjugate Anion zur Säure HA, BHB^+ das homokonjugate Kation zur Base B. A^- bzw. BH^+ können auch mit verschiedenen Säuren HA' bzw. Basen B' assoziieren. AHA^- bzw. BHB^+ nennt man heterokonjugate Anionen bzw. Kationen.



Hinsichtlich der Untersuchung von homo- und heterokonjugaten Ionen in aprotischen Lösungsmitteln haben Kolthoff /29-36, 38-40, 44-46 / , Coetzee /42, 43, 47-51 / und Chantooni /37, 41/ Pionierarbeit geleistet. Die Autoren untersuchten das Verhalten von anorganischen Säuren (H_2SO_3 , HCl , HBr), substituierten Phenolen und substituierten Benzoesäuren in CH_3CN . Dabei fanden sie nicht nur einfach gebaute homokonjugate Ionen

gemäß 3-1 und 3-2 , sondern auch Mehrfachassoziate gemäß



oder



wobei die komplexeren Spezies vor allem bei höheren Konzentrationen beobachtet werden .

Obengenannte Autoren bestimmten die Bildungskonstanten von Einfach-Assoziaten und komplexeren Assoziaten homokonjugater /29,37,52/ bzw.heterokonjugater Natur /36-38,41,44,53/ .

Das unterschiedliche Solvatationsverhalten von Anionen und Kationen in CH_3CN und BN läßt sich wie folgt deuten:
Bei BN und CH_3CN ist die negative Teilladung am N-Atom der CN-Gruppe lokalisiert, die positive Teilladung hingegen über den gesamten organischen Rest (Phenyl-bzw. Methyl-Gruppe) des Moleküls verteilt. BN und CH_3CN sind daher gute H-Brückenacceptoren, aber schlechte H-Brückendonatoren. Dies hat zur Folge, daß homokonjugate Spezies bevorzugt bei der Solvation von Anionen gebildet werden, während bei der Solvation von Kationen H-Brücken-Assoziaten nur in vergleichsweise geringer Konzentration vorliegen dürften .

3.1.2 Bestimmung der Homokonjugationskonstante K_H durch spektralphotometrische Titration der Salze

Bei der Messung von K_H wird ein Salz der Säure vorgegeben und mit Säure titriert. Als Kation für das Salz wird das Tetraäthylammonium-bzw. das Tetrabutylammonium-Kation gewählt. Salze mit diesen Kationen zeichnen sich durch gute Löslichkeit in BN bzw. CH_3CN und praktisch vollständige Dissoziation aus.

Die 4-nitro-substituierten Phenole bieten besonders günstige UV-spektroskopische Bedingungen:

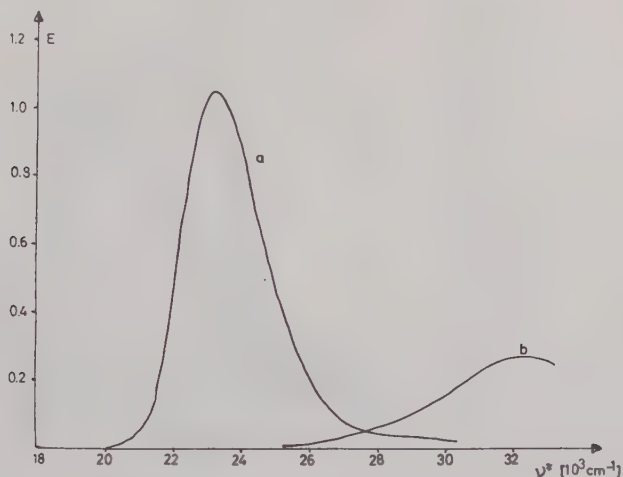


Abb.3 : UV-Spektren von 4-Nitrophenol (b) und dessen Anion(a) in BN

Aus Abb.3 ist ersichtlich, daß beim langwelligen Maximum der 4-Nitrophenolat-Bande die freie Säure nicht mehr absorbiert. Analoge Verhältnisse gelten auch für 3-Chlor-4-Nitrophenol, und 3-Methyl-4-Nitrophenol.

In Abb.4 ist die Kurvenschar der UV-Spektren bei der Titration von 3-Methyl-4-nitrophenolat mit 3-Methyl-4-nitrophenol gezeigt.

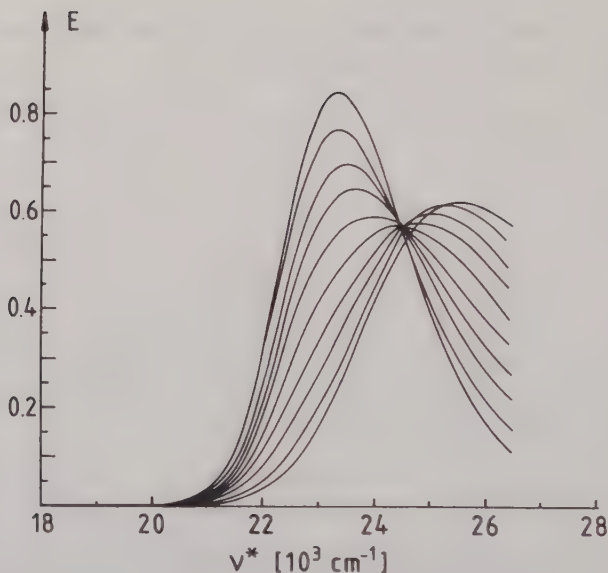


Abb.4 : Bestimmung von K_H von 3-Methyl-4-nitrophenol in BN
 $I = 0.1$ m (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat = TBAHP
 als Inertsalz)

Bei der Bestimmung der Konstante K_H sind noch folgende Punkte zu beachten :

a) Absorption der Spezies HA_2^-

Bisher wurde nicht berücksichtigt, daß das homokonjugate Anion HA_2^- in dem benutzten Wellenzahlbereich ($22000-23000\text{cm}^{-1}$) ebenfalls-wenn auch nur geringfügig-absorbieren kann. Das langwellige Maximum der homokonjugaten Spezies dürfte zwischen den langwelligen Banden von freier Säure und Säureanion liegen .

Abb.5 stellt diesen Sachverhalt für 4-Nitrophenol in dem dipolar-aprotischen Lösungsmittel Sulfolan (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) dar.

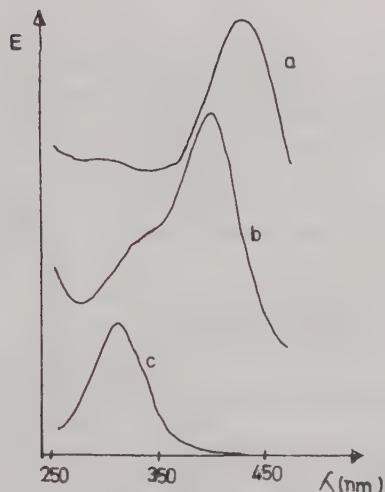


Abb.5: UV-Spektren von 4-Nitro-phenol als freie Säure(a), homokonjugates Anion HA_2^- (b) und als freies Anion(c) in Sulfolan . Nach Kreevoy /54/ .

Analoge Spektren sind in BN und CH_3CN zu erwarten .

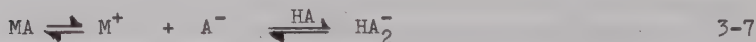
In BN und CH_3CN wurde das UV-Spektrum von HA_2^- erhalten, indem eine eingewogene Menge an Salz in eine relativ konzentrierte Säurelösung (ca. 0.1 m) gegeben wurde . Diese Lösung wurde bei der Aufnahme der Spektren in die Meßküvette gegeben .Eine Säurelösung identischer Konzentration wurde in die Vergleichsküvette gegeben.Aus dem Differenzspektrum konnten die Extinktionskoeffizienten für HA_2^- gewonnen werden.

X	HA		A ⁻		HA ₂ ⁻	
	$\nu_{\text{max}}^* [\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$\nu^* [\text{cm}^{-1}]$	ϵ	$\nu^* [\text{cm}^{-1}]$	ϵ
Cl	30000	5150	23000	24100	23000	830
H	32100	10500	22500	30700	22500	900
CH ₃	30200	8060	22500	25100	22500	410

Tab.6 : Extinktionskoeffizienten von  und deren Salze in BN
I=0.1m(TBAHP)
Die Extinktionskoeffizienten der Spezies HA beziehen sich auf das längstwellige Maximum, die der Spezies A⁻ und HA₂⁻ auf die Meßwellenlänge

b) Dissoziation der Salze

Organische Salze sind in BN und CH₃CN oft unvollständig dissoziiert; dies gilt vor allem bei Leitsalzzugabe in der Meßlösung. Es sollte dann für die Homokonjugation der 2-stufige Mechanismus 3-7 gelten :



MA: Salz

Die Meßgröße ist die Extinktion von A⁻:

$$E_{\text{A}^-} = C_{\text{A}^-} \epsilon_{\text{A}^-} d \quad 3-8$$

d: Schichtdicke

Die Extinktion von A⁻ wird iterativ um den Betrag der Extinktion von HA₂⁻ bei der benutzten Wellenzahl korrigiert.

Es gilt :

$$K_{\text{diss}} = \frac{C_{M^{\oplus}} C_{A^{\ominus}}}{C_{MA}} \quad 3-9$$

$$K_H = \frac{C_{HA_2^{\ominus}}}{C_{A^{\ominus}} C_{HA}} \quad 3-10$$

$$C_{M^{\oplus}} = C_{HA_2^{\ominus}} + C_{A^{\ominus}} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-11$$

$$C_{HA_0} = C_{HA} + C_{HA_2^{\ominus}} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-12$$

$$C_{So} = C_{MA} + C_{M^{\oplus}} \quad (\quad " \quad) \quad 3-13$$

C_{So} , C_{HA_0} : Einwaagekonzentration von Salz bzw. Säure

Durch Anwendung der Gln. 3-8 bis 3-13 erhält man :

$$C_{HA_2^{\ominus}} = \frac{C_{So}}{1 + C_{A^{\ominus}} / K_{\text{diss}}} - C_{A^{\ominus}} \quad 3-14$$

(Für $K_{\text{diss}} \gg C_{A^{\ominus}}$ wird $C_{HA_2^{\ominus}} = C_{So} - C_{A^{\ominus}}$)

Somit läßt sich C_{HA} mit 3-12 berechnen zu

$$C_{HA} = C_{HA_0} - C_{HA_2^{\ominus}} \quad 3-15$$

aus 3-10 folgt

$$\log \frac{C_{HA_2^{\ominus}}}{C_{A^{\ominus}}} = \log C_{HA} + \log K_H \quad 3-16$$

Trägt man $\log \frac{C_{HA_2^{\ominus}}}{C_{A^{\ominus}}}$ gegen $\log C_{HA}$ auf, so sollte

man eine Gerade mit der Sollsteigung $\text{tg} \alpha = 1$ erhalten.

Aus dem Ordinatenabschnitt $a = \log K_H$ läßt sich K_H berechnen.

Abb.6 zeigt eine Auftragung gemäß 3-16 für die Titration von N(Bu)₄-3-Chlor-4-nitrophenolat. K_{diss} wurde zu 10^{-2} abgeschätzt / 35,37 / .

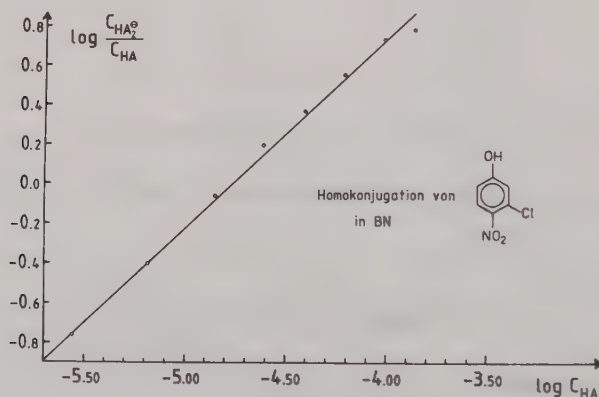


Abb.6 : Auswertung der Titrationsdaten nach 3-16 zur Bestimmung von K_H für 3-Chlor-4-nitrophenol in BN, $I = 0.1\text{m}$ (TBAHP).
 $\text{tg}\alpha = 0.973$, Korrelationsmaß $r^2 = 0.992$
 $K_H = 25000 \pm 2200$

Bei einer Variation von K_{diss} um 2 Zehnerpotenzen nach unten erhalten wir innerhalb der angegebenen Fehlergrenze gleiche Werte für K_H . Der evtl. unvollständigen (ca. nur 98-99%-igen) Dissoziation des Salzes ist bei dem vorliegenden Konzentrationsbereich von nur ca. 10^{-4}m keine gravierende Bedeutung zuzuschreiben.

Die Korrektur der Extinktion von A^- um die Extinktion von HA_2^- ist für den Erhalt einer Geraden mit der Sollsteigung $\text{tg}\alpha = 1$ viel entscheidender. Ohne diese Korrektur erhält man grundsätzlich leicht gekrümmte Kurven.

Zur Bestimmung der Homokonjugationsenthalpie ΔH_H müssen die K_H -Werte bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden.

Trägt man gemäß der integrierten Form der van t'Hoff'schen Beziehung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad 3-17$$

den $\log K_H$ gegen $1/T$ auf, so erhalten wir aus der Geradensteigung den gesuchten Enthalpiewert.

$$\Delta H = 2.303 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha \quad 3-18$$

Aus dem Ordinatenabschnitt a erhalten wir die entsprechenden Reaktionsentropien ΔS_H :

$$\Delta S = 2.303 \cdot R \cdot a \quad 3-19$$

In Tab.7 sind die thermodynamischen Daten für die 4-nitro-substituierten Phenole zusammengefaßt.

x	K_H ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔH_H ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS_H ($\text{J} \cdot \text{Grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_H ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r^2
Cl	23300 ± 2200	-35.1 ± 1.7	-34.3 ± 4.0	-24.9 ± 0.3	0.993
H	25000 ± 2000	-43.9 ± 2.1	-62.8 ± 7.5	-25.1 ± 0.2	0.990
CH_3	22900 ± 2000	-32.0 ± 0.8	-23.9 ± 2.6	-24.9 ± 0.3	0.992

Tab.7 : Thermodynamische Daten zur Homokonjugation von  in BN, $I=0.1\text{m}$ (TBAHP)
Die r^2 -Werte beziehen sich auf den van t'Hoff-Plot. $T = 25^\circ\text{C}$

Die thermodynamische Analyse der Homokonjugation von 4-Nitrophenol wurde auch in CH_3CN durchgeführt. Die Messungen erfolgten sowohl im leitsalzfreien Lösungsmittel ($I=0.0\text{m}$) als auch im Leitsalzmilieu ($I=0.1\text{m}$ TBAHP) :

	K_H ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔH_H ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔS_H ($\text{J} \cdot \text{Grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG_H ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r^2 van t'Hoff- Plot
$I=0.0\text{m}$	5850 ± 590	-29.4 ± 0.8	-24.4 ± 3.7	-21.5 ± 0.3	0.9925
$I=0.1\text{m}$ (TBAHP)	4590 ± 400	-34.7 ± 1.9	-46.0 ± 6.6	-20.0 ± 0.2	0.9905

Tab. 5 : Thermodynamische Daten zur Homokonjugation von 4-Nitrophenol in CH_3CN , $T = 25^\circ\text{C}$

In BN hat K_H für alle 3 Phenolderivate bei 25°C fast den gleichen Wert. Auch die Temperaturabhängigkeit (mit Ausnahme von 4-Nitrophenol in BN) ist sowohl in BN als auch in CH_3CN für alle Systeme sehr ähnlich, während die Entropiewerte sich maximal um den Faktor 3 unterscheiden können .

3.1.3 Homokonjugate Salze

Beim Versuch, die Salze der nicht-nitro-substituierten Phenole zu präparieren, wurde eine überraschende Feststellung gemacht . Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen von Tetraalkylammoniumhydroxid und Phenolderivat wurden zunächst Salze erhalten, die einen zu hohen Gehalt an Phenolderivat aufwiesen . Es war nicht möglich, durch Änderung der Reaktionsbedingungen die reinen Salze der erwähnten Phenolderivate zu synthetisieren . Beim Zusammengeben von 1 Mol organischen Hydroxids mit exakt 2 Mol Säure konnten Salze erhalten werden, deren Stöchiometrie der

von homokonjugaten Salzen (AHA^- als Anion) entspricht. In Abb.7 ist als Beispiel das UV-Spektrum des homokonjugaten Salzes von 3,5-Dimethylphenol (zusammen mit den Spektren des Anions und der freien Säure) angegeben.

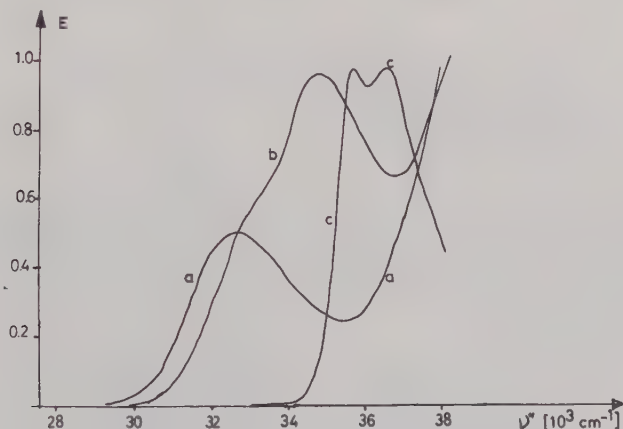


Abb.7 : UV-Spektrum von 3,5-Dimethylphenol als
 a) freies Anion (Schichtdicke $d = 0.5 \text{ cm}$)
 b) homokonjugates Anion HA_2^- ($d = 0.2 \text{ mm}$)
 c) Säure HA ($d = 1.0 \text{ cm}$)
 Lösungsmittel: CH_3CN

Nach obiger Methode (s.S.136, präparativer Teil) konnten die homokonjugaten Salze folgender Phenolderivate erhalten werden: 3,5-Dimethylphenol, 4-Cl-3,5-dimethylphenol, 4-Chlor-3-methylphenol, 4-Bromphenol, 3,4,5-Trichlorphenol, 4-Cyanphenol.

Eine Bestimmung der Homokonjugationskonstante K_H ausgehend von den homokonjugaten Salzen scheiterte an den durch das Experiment vorgegebenen Konzentrationsverhältnissen:

bei der Titration des homokonjugaten Salzes mit der freien Säure (oder umgekehrt) muß mit einem so großen Überschuß einer der beteiligten Komponenten gearbeitet werden, daß eine Auswertung der UV-Spektren gemäß Abb.7 keine spezifischen Extinktionsänderungen ergibt. Bei BN wird eine Auswertung zusätzlich durch die relativ langwellige Eigenabsorption (cut-off bei ca. 33500 cm^{-1}) des Solvens unmöglich gemacht.

3.2 Alternative Reaktionsmechanismen der Systeme AO / Phenolderivate

In Abb.8 ist die Kurvenschar einer spektralphotometrischen Titration von AO mit 4-Nitrobenzoesäure angegeben. Der isosbestische Punkt bei 22700 cm^{-1} weist auf die Existenz zweier absorbierender Spezies hin, die im Gleichgewicht stehen.

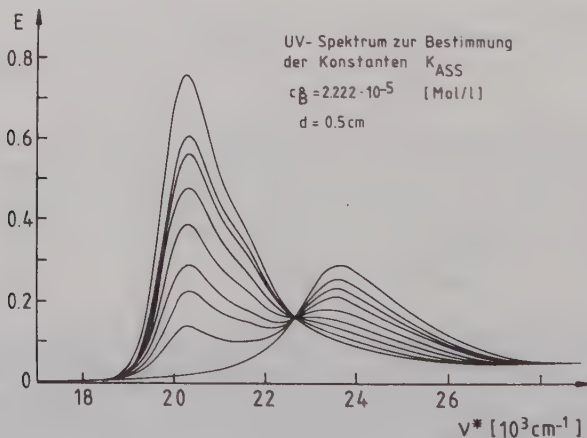


Abb.8 : Titration von AO mit 4-Nitrobenzoesäure in CH_3CN
 $I=0.1\text{m}$ (TBAHP) , nach /28/

In Abb.9 ist die Titration von AO mit 4-Nitrophenol in BN dargestellt. Da (im Vergleich zur relativ starken Säure

4-Nitrobenzoesäure in CH_3CN) 4-Nitrophenol in BN eine schwache Säure ist, muß diese im merklichen Überschuß zugegeben werden. Das Volumen der vorgegebenen Stammlösung von AO nimmt bei der Säurezugabe zu, sodaß der isosbestische Punkt bei hohen Säurekonzentrationen nicht mehr stark ausgeprägt ist.

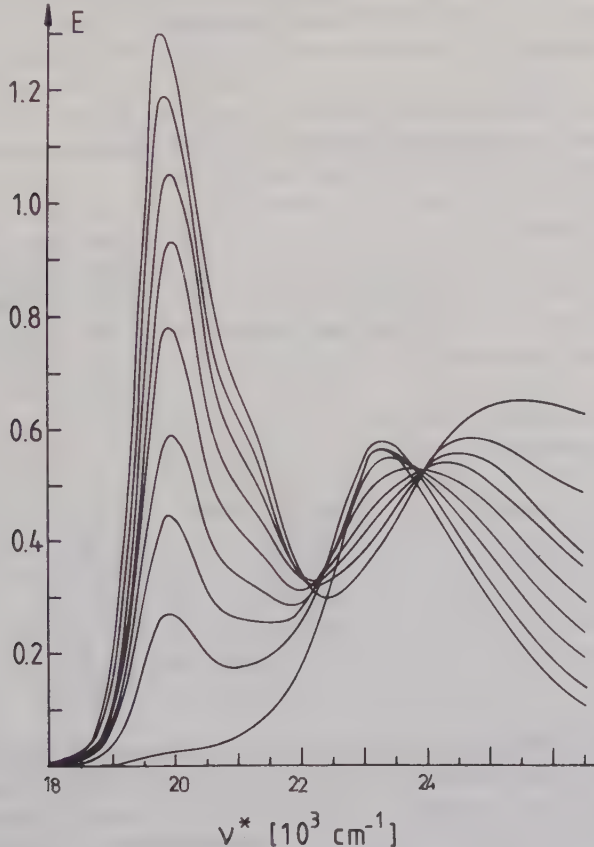


Abb.9: Titration von AO mit 4-Nitrophenol in BN,
I=0.1m(TBAHP)

Bei 20000cm^{-1} wird die Absorption von AOH^+ gemessen. Bei dieser Wellenzahl absorbieren sämtliche in Betracht kommenden Säuren in ihrer anionischen Form nicht und ermöglichen so eine einfache Auswertung der UV-Spektren.

Wie schon erwähnt, unterscheiden wir im Folgenden 2 Gruppen

von Phenolen:

a) die 4-nitrosubstituierten Phenole

b) die nicht-4-nitrosubstituierten Phenole

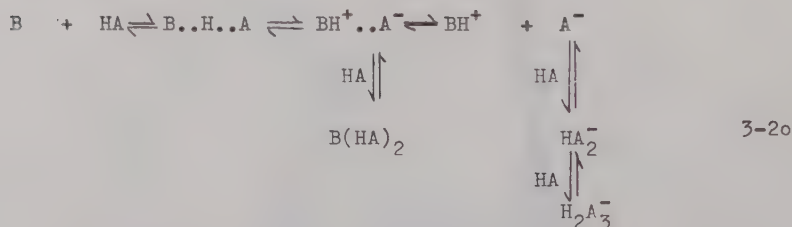
Wegen ihrer geringen Acidität sprechen wir bei der Gruppe b fortan auch von Säureüberschuß-Systemen .

Betrachten wir nochmals das allgemeine Reaktionsschema 1-11 von S.9 .

Wir wissen, daß in aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln organische Säuren bis zu einer maximalen Konzentration von ca. 0,2m keine Eigenassoziate bilden /48/ .

Weiterhin ist auch keine Homokonjugation der protonierten Base AOH^+ gemäß 3-4 oder 3-6 zu befürchten, da der Konzentrationsbereich der freien Base bzw. von AOH^+ bei den Assoziationsuntersuchungen bei maximal $2 \cdot 10^{-4}$ m liegt . In diesem Konzentrationsbereich sollte aber wegen der relativ kleinen Homokonjugationskonstante K_{BHB^+} keine Bildung von BHB^+ zu erwarten sein / 49-51/ .

Wir erhalten unter diesen Bedingungen nun ein vereinfachtes Reaktionsschema 3-20 :



Die Bildung der H-Brücken-gebundenen Spezies $\text{B} \cdots \text{H} \cdots \text{A}$ ist in Vorarbeiten /28/ in CH_3CN bei dem System AO / 4-Nitrobenzoesäure nicht beobachtet worden. Bei den schwächer aciden Phenolderivaten in BN ist aber die Existenz dieser Spezies durchaus in Betracht zu ziehen, zumal BN im Vergleich zu CH_3CN ein weniger polares Lösungsmittel ist (DK von BN: 25,2 DK von CH_3CN : 37,5) .

Wir haben nun anhand von Schema 3-20 zu überprüfen, wieviele der angegebenen Gleichgewichte zu berücksichtigen sind, d.h. wir haben zu unterscheiden, ob der Protonentransfer nur bis zur Stufe der H-Brücken-Spezies $\text{B} \cdots \text{H} \cdots \text{A}$ geht oder ob Ionen-

paare $BH^+ \dots A^-$ oder freie Ionen ($BH^+ + A^-$) gebildet werden. Es ist also zu untersuchen, ob 1-stufige, 2-stufige oder gar 3-stufige (Folge-)Reaktionen mit oder ohne Parallelreaktion(en) (den Homokonjugations-Gleichgewichten) vorliegen.

Im kompliziertesten Falle nach Schema 3-20 -eine 3-stufige Folgereaktion mit 2 Parallelreaktionen (wobei eine Parallelreaktion wiederum eine 2-stufige Gleichgewichtsfolge ist) - hätten wir 6 verschiedene Gleichgewichtskonstanten und 9 verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen zu berücksichtigen! Es werden nun alternative Mechanismen in der Reihenfolge zunehmender Komplexität diskutiert.

3.2.1 1-Stufen-Mechanismen ohne Homokonjugat

a) Bildung von H-Brücken-gebundener Spezies



3.2.1-a

Die Bildung der H-Brücken-Spezies $B \dots H \dots A$ ist bei sämtlichen Assoziationsversuchen von A0 mit Phenol- bzw. Benzoesäure-Derivaten nicht beobachtet worden, da die Spezies $B \dots H \dots A$ kürzerwellig im UV-Spektrum absorbieren sollte als die Spezies BH^+ -sei es im Ionenpaar oder als freies Kation. Beim Zusatz einer relativ starken Säure (3,5-Dinitrobenzoesäure) in eine A0-Lösung sollte nur freies AOH^+ entstehen. Die Lage der Bande von AOH^+ ist den Abb. 8 und 9 zu entnehmen. Eine kürzerwellige AOH^+ -Bande ist bei keinem der Assoziationsversuche gefunden worden.

Für die weitere Diskussion der Assoziationsmechanismen ist also das Gleichgewicht 3.2.1-a auszuschließen.

b) Bildung von Ionenpaaren



3.2.1-b

es gilt:

$$K = \frac{C_{BHA}}{C_B C_{HA}} \quad 3-21$$

$$C_{BHA} = \frac{E_{BHA}}{C_{BHA} d} = C_{Ass} \quad (\text{Lambert-Beer'sches Gesetz}) \quad 3-22$$

(d: Schichtdicke)

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-23$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - C_{Ass} \quad (\quad " \quad) \quad 3-24$$

C_{Bo} : Einwaagekonzentration an freier Base

C_{HAo} : Einwaagekonzentration an freier Säure

(Obige Nomenklatur gilt fortan für alle zu diskutierenden Mechanismen)

Aus 3-21 bis 3-24 folgt:

$$\log \frac{C_{Ass}}{C_{HA}} = \log K + \log C_B \quad 3-25$$

Trägt man $\log \frac{C_{Ass}}{C_{HA}}$ gegen $\log C_B$ auf, so erhält man eine

Gerade mit der Sollsteigung $\text{tg} \alpha = 1$ und dem Ordinatenabschnitt $a = \log K$.

c) Bildung freier Ionen



$$K = \frac{C_{BH^+} C_{A^-}}{C_B C_{HA}} \quad 3-26$$

$$C_{BH^+} = C_{Ass} \quad 3-27$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-28$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - C_{Ass} \quad (\quad " \quad) \quad 3-29$$

$$C_{Ass} = C_{A^-} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-30$$

Aus 3-26 bis 3-30 folgt:

$$K = \frac{C_{Ass}^2}{C_B C_{HA}} \quad 3-31$$

$$\log \frac{C_{Ass}^2}{C_{HA}} = \log C_B + \log K \quad 3-32$$

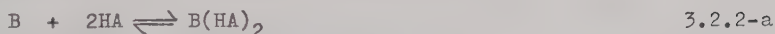
$$\text{Auftragung : } \log \frac{C_{Ass}^2}{C_{HA}} \quad \text{vs. } \log C_B \quad 3-33$$

Sollsteigung : $\text{tg} \alpha = 1$

Ordinatenabschnitt: $a = \log K$

3.2.2 1-Stufen-Mechanismus mit Homokonjugat

a) Bildung von homokonjugaten Ionenpaaren



$$K = \frac{C_{B(HA)_2}}{C_B C_{HA}^2} \quad 3-34$$

$$C_{B(HA)_2} = C_{Ass} \quad 3-35$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-36$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - 2C_{Ass} \quad (\quad " \quad) \quad 3-37$$

Aus 3-34 bis 3-37 folgt :

$$\log \frac{C_{Ass}}{C_{HA}^2} = \log C_B + \log K \quad 3-38$$

$$\text{Auftragung : } \log \frac{C_{Ass}}{C_{HA}^2} \quad \text{vs } \log C_B \quad 3-39$$

Sollsteigung : $\operatorname{tg} \alpha = 1$

Ordinatenabschnitt : $a = \log K$

b) Bildung freier Ionen mit homokonjugaten Anionen



$$K = \frac{C_{BH^+} C_{HA_2^-}}{C_B C_{HA}^2} \quad 3-40$$

$$C_{BH^+} = C_{Ass} \quad 3-41$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-42$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - 2C_{Ass} \quad (\quad " \quad) \quad 3-43$$

$$C_{Ass} = C_{HA_2^-} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-44$$

Aus 3-40 bis 3-44 folgt :

$$2 \log \frac{C_{Ass}}{C_{HA}} = \log C_B + \log K \quad 3-45$$

$$\text{Auftragung : } 2 \log \frac{C_{Ass}}{C_{HA}} \quad \text{vs} \quad \log C_B \quad 3-46$$

Sollsteigung: $\operatorname{tg} \alpha = 1$

Ordinatenabschnitt : $a = \lg K$

c) Bildung freier Ionen mit dihomokonjugaten Anionen



$$K = \frac{C_{BH^{\oplus}} C_{H_2A^{\ominus}}}{C_B C_{HA}} \quad 3-47$$

$$C_{BH^{\oplus}} = C_{Ass} \quad 3-48$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-49$$

$$C_{HA} = C_{HA_0} - 3C_{Ass} \quad (\quad " \quad) \quad 3-50$$

$$C_{Ass} = C_{H_2A^{\ominus}} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-51$$

Aus 3-47 bis 3-51 folgt :

$$\log \frac{C_{Ass}^2}{C_{HA}} = \log C_B + \log K \quad 3-52$$

$$\text{Auftragung : } \log \frac{C_{Ass}^2}{C_{HA}} \text{ vs } \log C_B \quad 3-53$$

Sollsteigung : $\text{tg} \alpha = 1$

Ordinatenabschnitt : $a = \log K$

3.2.3 2-Stufen-Mechanismen ohne Homokonjugat

a) Bildung von H-Brücken und Ionenpaaren



$$K_1 = \frac{C_D}{C_B C_{HA}} \quad 3-54$$

$$K_2 = \frac{C_{BHA}}{C_D} \quad 3-55$$

$$K_{ges} = K_1 \cdot K_2 \quad 3-56$$

Einschränkende Voraussetzungen:

- 1) Spezies D absorbiert nicht bei 20000cm^{-1} ,
dann gilt:

$$C_{\text{BHA}} = C_{\text{Ass}} \quad 3-57$$

- 2) Säure wird im Überschuß zugegeben:

$$C_{\text{HAo}} \gg C_{\text{D}} \quad 3-58$$

Daraus folgt:

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{HAo}} - C_{\text{D}} - C_{\text{Ass}} \approx C_{\text{HAo}} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-59$$

$$C_{\text{B}} = C_{\text{Bo}} - C_{\text{D}} - C_{\text{Ass}} \quad (\quad " \quad) \quad 3-60$$

Mit den Gln. 3-54 bis 3-60 erhalten wir :

$$C_{\text{Bo}} / C_{\text{Ass}} = K_{\text{ges}}^{-1} \cdot C_{\text{HAo}}^{-1} + (1 + K_2^{-1}) \quad 3-61$$

$$\text{Auftragung: } C_{\text{Bo}} / C_{\text{Ass}} \text{ vs } C_{\text{HAo}}^{-1} \quad 3-62$$

$$\text{Steigung: } \text{tg} \alpha = K_{\text{ges}}^{-1} = (K_1 \cdot K_2)^{-1} \quad 3-63$$

$$\text{Ordinatenabschnitt: } a = 1 + K_2^{-1} \quad 3-64$$

b) Bildung von Ionenpaaren und freien Ionen



$$K_1 = \frac{C_{\text{BHA}}}{C_{\text{B}} C_{\text{HA}}} \quad 3-65$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{BH}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{BHA}}} \quad 3-66$$

$$K_{\text{ges}} = K_1 \cdot K_2 \quad 3-67$$

Unter der Annahme, daß ϵ_{AOH^+} für Ionenpaar und freies Ion BH^+ gleichzusetzen ist, erhalten wir:

$$C_{\text{Ass}} = C_{\text{BHA}} + C_{\text{BH}^+} \quad 3-68$$

$$C_{\text{B}} = C_{\text{Bo}} - C_{\text{Ass}} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-69$$

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{HAo}} - C_{\text{ass}} \quad (\quad " \quad) \quad 3-70$$

$$C_{\text{A}^-} = C_{\text{BH}^+} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-71$$

Aus den Gln. 3-65 bis 3-71 folgt nach Umformen:

$$\frac{C_{\text{Ass}}}{C_{\text{B}} C_{\text{HA}}} = \sqrt{K_{\text{ges}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{C_{\text{B}} \cdot C_{\text{HA}}}} + K_1 \quad 3-72$$

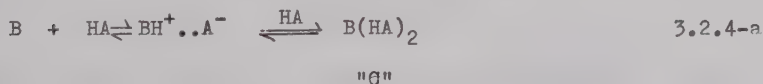
$$\text{Auftragung: } \frac{C_{\text{Ass}}}{C_{\text{B}} C_{\text{HA}}} \quad \text{vs} \quad \frac{1}{\sqrt{C_{\text{B}} \cdot C_{\text{HA}}}} \quad 3-73$$

$$\text{Geradensteigung: } \text{tg} \alpha = \sqrt{K_{\text{ges}}} = K_1 K_2 \quad 3-74$$

$$\text{Ordinatenabschnitt: } a = K_1 \quad 3-75$$

3.2.4 2-Stufen-Mechanismen mit Homokonjugat

a) Bildung von Ionenpaaren und homokonjugaten Ionenpaaren



$$K_1 = \frac{C_{\text{BHA}}}{C_{\text{B}} C_{\text{HA}}} \quad 3-76$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{G}}}{C_{\text{BHA}}} \quad 3-77$$

$$K_{\text{ges}} = K_1 \cdot K_2 \quad 3-78$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{BHA} - C_C \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-79$$

Für großen Säureüberschuß gilt :

$$C_{HA} = C_{HAo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-80$$

Unter der Annahme daß Σ_{AOH^+} für $BH^+ \dots A^-$ und $B(HA)_2$ gleichzusetzen ist, gilt:

$$C_{Ass} = C_{BHA} + C_C \quad 3-81$$

Aus den Gln. 3-76 bis 3-81 folgt nach Umformen :

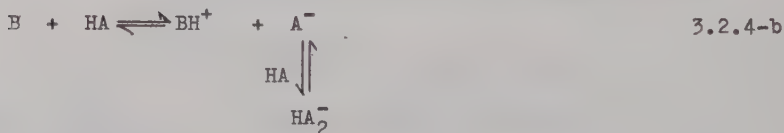
$$\frac{C_{Ass}}{C_B C_{HA}} = K_{ges} \cdot C_{HA} + K_1 \quad 3-82$$

$$\text{Auftragung: } \frac{C_{Ass}}{C_B C_{HA}} \text{ vs } C_{HA} \quad 3-83$$

$$\text{Geradensteigung: } \text{tg} \alpha = K_{ges} = K_1 K_2 \quad 3-84$$

$$\text{Ordinatenabschnitt: } a = K_1 \quad 3-85$$

b) Bildung freier Ionen mit Anion und homokonjugatem Anion



$$K_{12} = \frac{C_{BH^+} C_{A^-}}{C_B C_{HA}} \quad 3-86$$

$$K_H = \frac{C_{HA_2^-}}{C_{HA} C_{A^-}} \quad 3-87$$

$$K_{ges} = K_{12} K_H \quad 3-88$$

$$C_{Ass} = C_{BH^+} \quad 3-89$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-90$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - C_{Ass} - C_{HA_2^-} \quad 3-91$$

zu Gl. 3-91:

$C_{HA_2^-}$ ist zunächst nicht bekannt. Aus obigen Gln. erhalten wir den Ausdruck für $C_{HA_2^-}$:

$$C_{HA_2^-} = \frac{K_H C_{HA} C_{Ass}}{1 + K_H C_{HA}} \quad 3-92$$

Mit dem Näherungswert für C_{HA}

$$C_{HA} \approx C_{HAo} - C_{Ass} \quad 3-93$$

läßt sich gemäß 3-92 $C_{HA_2^-}$ als Schätzwert berechnen; die Kenntnis von K_H wird vorausgesetzt.

Mit dem so erhaltenen Schätzwert für $C_{HA_2^-}$ läßt sich nun nach Gl. 3-91 C_{HA} in 2. Näherung bestimmen usw.

Man erhält eine befriedigende Konvergenz für die iterative Berechnung von $C_{HA_2^-}$ meist schon nach 3-4 Iterationsschritten.

$$C_{Ass} = C_{A^{\ominus}} + C_{HA_2^{\ominus}} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-94$$

Aus den Gln. 3-86 bis 3-94 folgt nach Umformen:

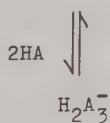
$$\frac{C_{Ass}^2}{C_B \cdot C_{HA}} = K_{12} K_H C_{HA} + K_{12} \quad 3-95$$

$$\text{Auftragung: } \frac{C_{\text{Ass}}^2}{C_{\text{B}} C_{\text{HA}}} \quad \text{vs} \quad C_{\text{HA}} \quad 3-96$$

$$\text{Geradensteigung: } \operatorname{tg} \alpha = K_{12} \cdot K_{\text{H}} \quad 3-97$$

$$\text{Ordinatenabschnitt: } a = K_{12} \quad 3-98$$

c) Bildung freier Ionen mit Anion und dihomokonjugatem Anion



$$K_{12} = \frac{C_{\text{BH}^+} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{B}} C_{\text{HA}}} \quad 3-99$$

$$K_{\text{H2}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{A}^{2-}}}{C_{\text{A}^-} C_{\text{HA}}} \quad 3-100$$

$$K_{\text{ges}} = K_{12} K_{\text{H2}} \quad 3-101$$

$$C_{\text{Ass}} = C_{\text{BH}^+} \quad 3-102$$

$$C_{\text{B}} = C_{\text{Bo}} - C_{\text{Ass}} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-103$$

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{HAo}} - C_{\text{Ass}} - 2 C_{\text{H}_2\text{A}^{2-}} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-104$$

Für großen Säureüberschuß gilt:

$$C_{\text{HA}} \approx C_{\text{HAo}} - C_{\text{Ass}} \quad 3-104a$$

$$C_{\text{Ass}} = C_{\text{A}^-} + C_{\text{H}_2\text{A}^{2-}} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-105$$

Aus den Gln. 3-99 bis 3-105 erhalten wir nach Umformen:

$$\frac{C_{Ass}^2}{C_B C_{HA}} = K_{ges} \cdot C_{HA}^2 + K_{12} \quad 3-106$$

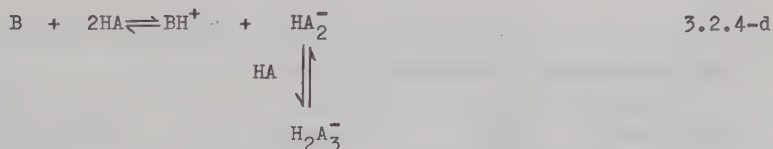
Vgl. hierzu die formale Ähnlichkeit mit dem Ausdruck 3-95 für den Mechanismus 3.2.4-b !

$$\text{Auftragung : } \frac{C_{Ass}^2}{C_B C_{HA}} \quad \text{vs} \quad C_{HA}^2 \quad 3-107$$

$$\text{Geradensteigung : } \lg \alpha = K_{ges} = K_{12} \cdot K_{H2} \quad 3-108$$

$$\text{Ordinatenabschnitt: } a = K_{12} \quad 3-109$$

d) Bildung freier Ionen mit mono-und dihomokonjugaten Anionen



$$K_{12H} = \frac{C_{BH^+} C_{HA_2^-}}{C_B C_{HA}^2} \quad 3-110$$

$$K_{H^+} = \frac{C_{H_2A_3^-}}{C_{HA_2^-} C_{HA}} \quad 3-111$$

$$K_{ges} = K_{12H} K_{H^+} \quad 3-112$$

$$C_{Ass} = C_{BH^+} \quad 3-113$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-114$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - 2C_{HA_2^-} - 3C_{H_2A_3^-} \quad 3-115$$

Für großen Säureüberschuß vereinfacht sich Gl. 3-115 zu

$$C_{HA} \approx C_{HAo} - 2C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-116$$

$$C_{Ass} = C_{HA_2^-} + C_{H_2A_3^-} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-117$$

Aus den Gln. 3-110 bis 3-117 erhalten wir nach Umformen:

$$\frac{C_{Ass}^2}{C_B C_{HA}} = K_{ges} C_{HA} + K_{12H} \quad 3-118$$

Vgl. hierzu die entsprechenden Formeln 3-95 und 3-106 für die Mechanismen 3.2.4-b und 3.2.4-c !

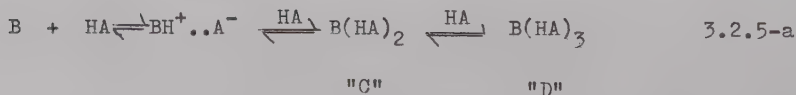
$$\text{Auftragung : } \frac{C_{Ass}^2}{C_B C_{HA}} \quad \text{vs} \quad C_{HA} \quad 3-119$$

$$\text{Geradensteigung : } \text{tg} \alpha = K_{ges} = K_{12H} K_H, \quad 3-120$$

$$\text{Ordinatenabschnitt: } a = K_{12H} \quad 3-121$$

3.2.5 3-Stufen-Mechanismen mit Homokonjugat

a) Bildung von Ionenpaaren und deren 2-bzw. 3-fach homokonjugaten Assoziaten



$$K_1 = \frac{C_{BHA}}{C_B C_{HA}} \quad 3-122$$

$$K_2 = \frac{C_C}{C_{BHA} C_{HA}} \quad 3-123$$

$$K_3 = \frac{C_D}{C_C C_{HA}} \quad 3-124$$

$$K_{ges} = K_1 K_2 K_3 \quad 3-125$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{BHA} - C_C - C_D \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-126$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - C_{BHA} - 2C_C - 3C_D \quad (\quad " \quad) \quad 3-127$$

Unter der Annahme , daß die Extinktionskoeffizienten für alle 3 assoziierten Spezies gleich groß sind , folgt:

$$C_{Ass} = C_{BHA} + C_C + C_D \quad 3-128$$

Setzen wir weiterhin voraus ,daß die Bildungskonstanten für das dihomokonjugate und das trihomokonjugate Ionenpaar gleich sind $K_2 = K_3$ 3-129

so erhalten wir aus obigen Formeln nach Umformen:

$$\frac{C_{Ass}}{C_B C_{HA}} = K_1 K_2 C_{HA}^2 + K_1 K_2 C_{HA} + K_1 \quad 3-130$$

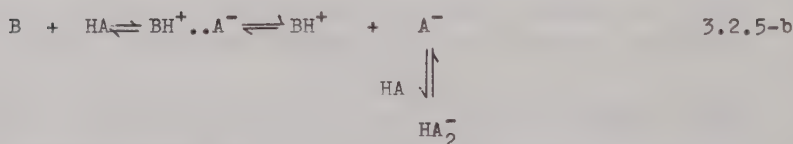
Diese Formel läßt sich nicht in Geradenform darstellen . Die Auswertung nach obiger Formel kann mit einem routinemäßigen Rechenprogramm zur iterativen Parameterangleichung durchgeführt werden. ("LEP3DS" /55/) .

Eine Erweiterung des Schemas 3.2.5-a für beliebig viele bimolekulare Assoziations-Folgeschritte ergibt unter der Annahme $K_2 = K_3 = \dots = K_n$ die allgemeine Formel 3-131

$$\frac{C_{Ass}}{C_B C_{HA}} = K_1 \sum_{i=1}^n (K_2 C_{HA})^{i-1} + K_1 \quad 3-132$$

n : Anzahl der Reaktionsschritte

b) Bildung von Ionenpaaren ,freien Ionen und homokonjugaten Anionen



$$K_1 = \frac{C_{BHA}}{C_B C_{HA}} \quad 3-133$$

$$K_2 = \frac{C_{BH^+} C_{A^-}}{C_{BHA}} \quad 3-134$$

$$K_H = \frac{C_{HA_2^-}}{C_{HA} C_{A^-}} \quad 3-134$$

$$K_{ges} = K_1 K_2 K_H \quad 3-135$$

Mit der Annahme , daß die Extinktionskoeffizienten von AOH^+ im Ionenpaar und als freies Ion gleich sind , erhalten wir:

$$C_{\text{Ass}} = C_{\text{BH}^+} + C_{\text{BHA}} \quad 3-136$$

$$C_{\text{B}} = C_{\text{Bo}} - C_{\text{Ass}} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-137$$

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{HAo}} - C_{\text{Ass}} - C_{\text{HA}_2^-} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-138$$

$C_{\text{HA}_2^-}$ in Gl. 3-138 ist zunächst nicht bekannt.

Aus obigen Gln. erhalten wir für $C_{\text{HA}_2^-}$:

$$C_{\text{HA}_2^-} = K_{\text{H}} \frac{(C_{\text{Ass}} - K_1 C_{\text{B}} C_{\text{HA}})}{1 + K_{\text{H}} C_{\text{HA}}} \cdot C_{\text{HA}} \quad 3-139$$

K_{H} wird als bekannt vorausgesetzt.

$C_{\text{HA}_2^-}$ läßt sich in erster Näherung abschätzen, wenn man den

$$\text{Schätzwert } C_{\text{HA}} \approx C_{\text{HAo}} - C_{\text{Ass}} \quad 3-140$$

in 3-139 einsetzt. Mit dem so erhaltenen Schätzwert für $C_{\text{HA}_2^-}$ läßt sich dann C_{HA} gemäß 3-138 korrigieren , um somit wieder einen verbesserten Wert von $C_{\text{HA}_2^-}$ gemäß 3-139 zu ergeben usw..

Diese iterative Korrektur von C_{HA} bzw. $C_{\text{HA}_2^-}$ führt im allgemeinen schon nach 3 Iterationsschritten zu einer befriedigenden Konvergenz .

$$C_{\text{Ass}} = C_{\text{A}^-} + C_{\text{HA}_2^-} \quad (\text{Elektronenneutralität}) \quad 3-141$$

Aus den Gln. 3-133 bis 3-141 folgt nach Umordnen :

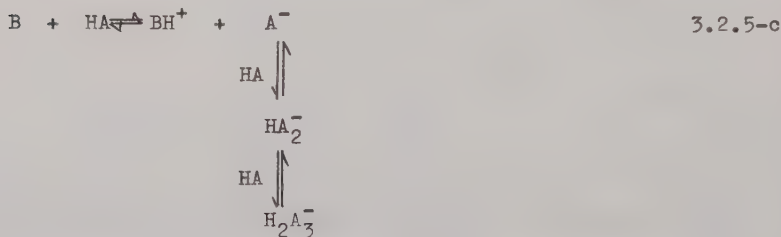
$$\frac{C_{\text{Ass}}}{C_{\text{B}} C_{\text{HA}}} = \sqrt{K_{\text{ges}}} \sqrt{\frac{1 + K_{\text{H}} C_{\text{HA}}}{K_{\text{H}} C_{\text{B}} C_{\text{HA}}}} + K_1 \quad 3-142$$

$$\text{Auftragung : } \frac{C_{\text{Ass}}}{C_B C_{\text{HA}}} \quad \text{vs} \quad \sqrt{\frac{1 + K_H C_{\text{HA}}}{K_H C_B C_{\text{HA}}}} \quad 3-143$$

$$\text{Geradensteigung: } \operatorname{tg} \alpha = \sqrt{K_1 K_2 K_H} \quad 3-144$$

$$\text{Ordinatenabschnitt : } a = K_1 \quad 3-155$$

c) Bildung von freien Ionen mit mono-und dihomokonjugaten Anionen



$$K_{12} = \frac{C_{\text{BH}^+} C_{\text{A}^-}}{C_B C_{\text{HA}}} \quad 3-156$$

$$K_H = \frac{C_{\text{HA}_2^-}}{C_{\text{HA}} C_{\text{A}^-}} \quad 3-157$$

$$K_{H'} = \frac{C_{\text{H}_2\text{A}_3^-}}{C_{\text{HA}_2^-} C_{\text{HA}}} \quad 3-158$$

$$K_{\text{ges}} = K_{12} K_H K_{H'} \quad 3-159$$

$$C_{\text{Ass}} = C_{\text{BH}^+} \quad 3-160$$

$$C_B = C_{Bo} - C_{Ass} \quad (\text{Massenerhaltung}) \quad 3-161$$

$$C_{HA} = C_{HAo} - C_{Ass} - C_{HA_2^{\ominus}} - 2C_{H_2A_3^{\ominus}} \quad 3-162$$

(Massenerhaltung)

Für großen Säureüberschuß gilt für 3-162:

$$C_{HA} \approx C_{HAo} - 2C_{Ass} \quad 3-163$$

$$C_{Ass} = C_{A^{\ominus}} + C_{HA_2^{\ominus}} + C_{H_2A_3^{\ominus}} \quad (\text{Elektroneutralität}) \quad 3-164$$

Mit den Gln. 3-156 bis 3-164 erhalten wir nach Umformen:

$$\frac{C_{Ass}^2}{C_B C_{HA}} = K_{ges} C_{HA}^2 + K_{12} K_H C_{HA} + K_{12} \quad 3-165$$

Obige Formel ist nicht in Geradenform darstellbar.

Gl. 3-165 kann mit dem Mechanismus 3.2.4-b verglichen werden (Zusatz-Term $K_{ges} C_{HA}^2$!) .

Zur Auswertung von 3-165 muß wieder die iterative Prozedur "LEP3DS" /55/ herangezogen werden.

Mit Kenntnis der Konzentrationsvariablen C_{Ass} , C_B und C_{HA}

(es handelt sich hier ausschließlich um Gleichgewichtskonzentrationen) lassen sich nun die Daten aus den Titrations-

versuchen mit einem für diese Problematik geschriebenen Rechenprogramm "MCTEST" hinsichtlich aller 16 Alternativ-Mechanismen überprüfen.

Bei den meisten in diesem Kapitel angeführten Mechanismen lassen sich die gesuchten Gleichgewichtskonstanten aus den Geradensteigungen und Ordinatenabschnitten der für den jeweiligen Mechanismus charakteristischen Auftragungsweise gewinnen. Sollte nun ein Mechanismus gültig sein, so sollte sich das in einem guten Korrelationsmaß der linearen Auftragung zu erkennen geben. Als Korrelationsmaß wird der r^2 -Wert der linearen Regression bei Geraden-Gleichungen verwendet:

$$r^2 = (\operatorname{tg} \alpha)^2 \frac{\overline{\sigma_x^2}}{\overline{\sigma_y^2}} \quad 3-166$$

$\operatorname{tg} \alpha$: Geradensteigung der optimalen Gerade

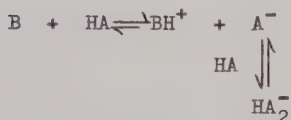
$\overline{\sigma_x}, \overline{\sigma_y}$: Varianz des x-bzw. y-Feldes der Meßpunkte
 $P_i(x_i, y_i)$

Ein Mechanismus wird als nicht relevant angesehen, wenn die r^2 -Werte deutlich unter 0.95 liegen oder wenn bei der Auswertung mit "LS3DS" zu große Standardabweichungen bzw. physikalisch unsinnige Werte für die Konstanten errechnet werden.

3.3 Der Reaktionsmechanismus der Systeme AO- / 3-Chlor-4-nitrophenol, AO / 4-Nitrophenol und AO / 3-Methyl-4-nitrophenol

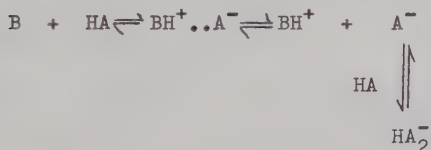
Auf Grund des Mechanistentests mit dem Programm "MCTEST" sind folgende Mechanismen zu diskutieren:

a) Mechanismus 3.2.4-b



Separierte Ionen + Homokonjugat = "SIHK"

b) Mechanismus 3.2.5-b



Ionenpaare , separierte Ionen + Homokonjugat = "IPSIHOKO"

Bei beiden Mechanismen gibt es signifikant gute r^2 -Werte ($r^2 > 0.98$) .

Die SIHK-Auftragung nach 3-96 bzw. die IPSIHOKO-Auftragung nach 3-143 sei anhand des Systems AO / 4-Nitrophenol in BN in den Abb. 10 und 11 dargestellt .

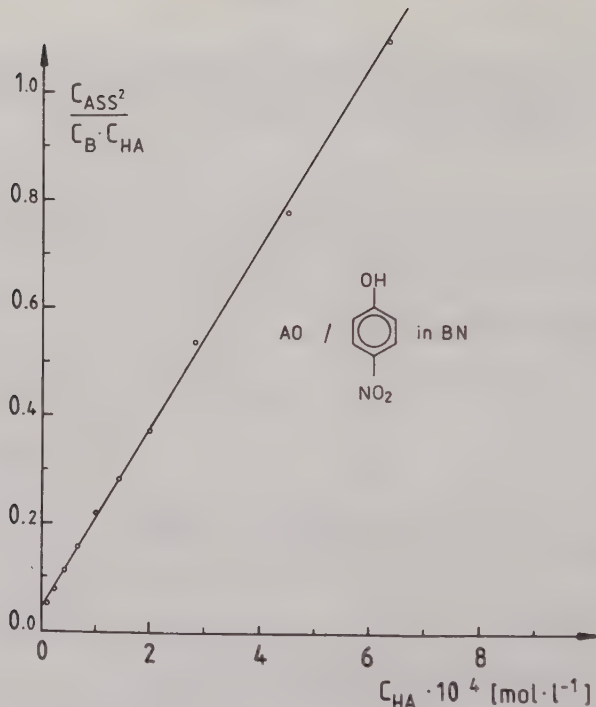


Abb. 10 : AO / 4-Nitrophenol in BN , I=0.1m(TBAHP)
Mechanismus: SIHK

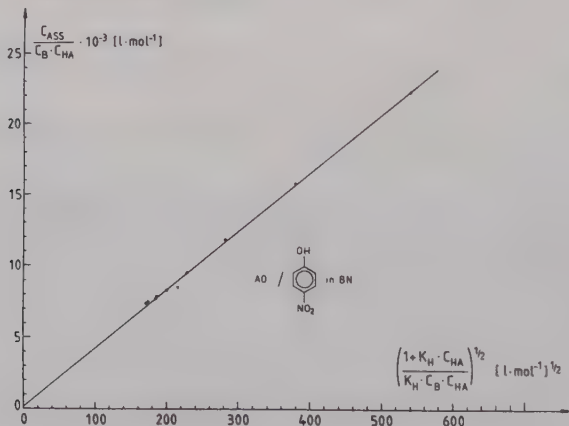


Abb. 11: AO / 4-Nitrophenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
Mechanismus : IPSIHOKO

Bei der Auftragung gemäß dem 3-Stufenmechanismus IPSIHOKO fällt der sehr kleine Ordinatenabschnitt $a = K_1$ auf. K_1 kann daher graphisch wie auch rechnerisch nur sehr ungenau bestimmt werden und liegt in der Größenordnung von $K_1 \sim 100$.

$\text{tg} \alpha = K_{\text{ges}}$ ist für beide Mechanismen fast gleich groß.

Testrechnungen zeigten, daß erst ab $K_1 \approx 1000$ unter den experimentellen Bedingungen nicht mehr vernachlässigbare Gleichgewichtskonzentrationen des Ionenpaares BHA vorliegen.

In der Tat läßt sich der Formalismus 3.2.5-b von IPSIHOKO in den "reduzierten" 2-Stufenmechanismus SIHK (3.2.4-b) überführen:

$$\text{IPSIHOKO: } \frac{C_{\text{Ass}}}{C_B C_{\text{HA}}} = \sqrt{K_1 K_2 K_H} \sqrt{\frac{1 + K_H C_{\text{HA}}}{K_H C_B C_{\text{HA}}}} + K_1 \quad 3-142$$

Bei vernachlässigbar kleinem K_1 und der Substitution $K_1 K_2 = K_{12}$ quadrieren wir beide Seiten von 3-142 und multiplizieren anschließend mit $C_B C_{\text{HA}}$. Wir erhalten dann den Formalismus für den Mechanismus SIHK:

$$\text{SIHK: } \frac{C_{\text{Ass}}^2}{C_B C_{\text{HA}}} = K_{12} K_H C_{\text{HA}} + K_{12} \quad 3-95$$

Auch für die beiden anderen Säurepartner -3Chlor-4-nitrophenol und 3-Methyl-4-nitrophenol - ergeben sich analoge Verhältnisse: die Spezies BHA liegt praktisch in nicht nachweisbarer Konzentration vor.

Somit kann für die 3 Systeme AO / 3-Chlor-4-nitrophenol, AO / 4-Nitrophenol und AO / 3-Methyl-4-nitrophenol vom thermodynamischen Standpunkt aus der 2-Stufen-Mechanismus SIHK (3.2.4-b) als gültig angesehen werden.

Die Gleichgewichtskonstanten wurden aus den SIHK-Auftragungen (3-96) gewonnen. Die Titrationsserien wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Mit der van t'Hoff'schen Beziehung

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{\Delta H}{R T^2} \quad 3-167$$

konnten die Enthalpiewerte gewonnen werden. Mit der Beziehung

$$\Delta G = -RT \ln K \quad 3-168$$

und der Formel von Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 3-169$$

erhalten wir die thermodynamischen Zustandsgrößen ΔG und ΔS .

Für alle 3 oben angeführten Systeme wurden van t'Hoff-Plots mit sehr guten r^2 -Werten erhalten - ein weiterer (thermodynamischer) Beweis für die Gültigkeit des Mechanismus SIHK.

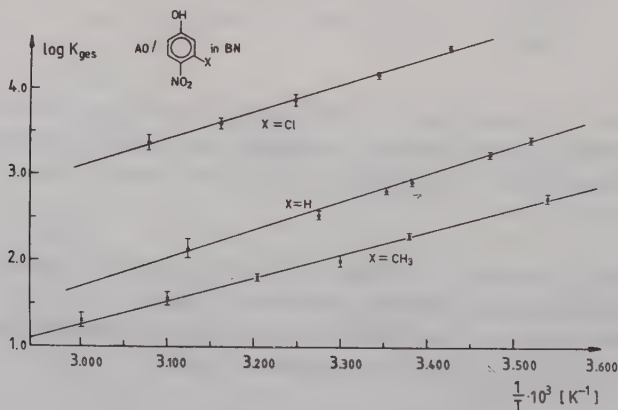


Abb.12 : AO / Oc1ccccc1[N+](=O)[O-] in BN, I= 0.1m(TBAHP), Mechanismus SIHK
van t'Hoff-Auftragung für K_{ges}

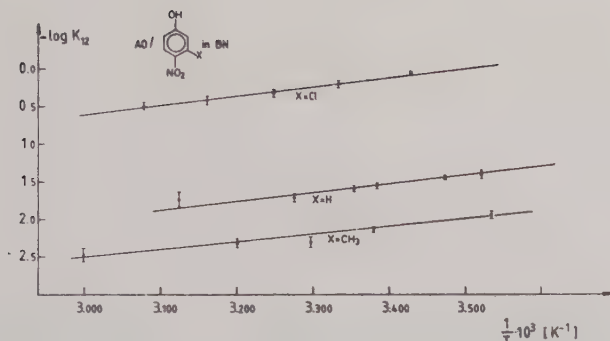


Abb. 13: AO / Oc1ccccc1[N+](=O)[O-] in BN, I=0.1m(TBAHP)
van t'Hoff-Auftragung für K_{12}
Mechanismus SIHK

In Tab.9 sind die thermodynamischen Daten für die 3 Systeme zusammengefaßt (s.S.57a) .

Bei vergleichenden Messungen im Lösungsmittel CH_3CN konnte für 2 Systeme ebenfalls der Mechanismus SIHK bestätigt werden:

AO/ 4-Nitrophenol

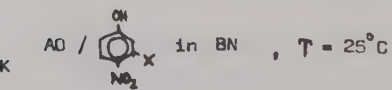
und

AO/ 4-Brombenzoesäure .

X	K_{12}	r^2 van t'Hoff- Plot	ΔH_{12} (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_{12} (J·Grd ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔG_{12} (kJ·mol ⁻¹)	
Cl	0.659 ± 0.050	0.9871	-24.1 ± 1.6	-84.5 ± 5.4	$+1.1 \pm 0.2$	15
H	$(2.76 \pm 0.24) 10^{-2}$	0.9254	-16.6 ± 1.6	-89.5 ± 7.9	$+8.9 \pm 0.2$	65
CH ₃	$(7.02 \pm 0.62) 10^{-3}$	0.9460	-18.4 ± 2.2	-102.9 ± 7.1	$+12.2 \pm 0.2$	15

Tab.9 : Thermodynamische Daten für die Systeme
I=0.1 m (TBAHP) , Mechanismus : S

ΔG_{ges} (kJ·mol ⁻¹)	r^2 van t'Hoff- Plot	ΔH_{ges} (kJ·mol ⁻¹)	ΔS_{ges} (J·Grd ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔG_{ges} (kJ·mol ⁻¹)	ΔH_{H} (kJ·mol ⁻¹)
0 ± 1200	0.9970	-59.8 ± 2.1	-120.9 ± 6.3	-23.9 ± 0.2	-35.1 ± 1.7
± 45	0.9941	-61.5 ± 2.5	-152.3 ± 8.4	-16.2 ± 0.2	-43.9 ± 2.1
± 12	0.9932	-50.2 ± 2.5	-126.8 ± 7.1	-12.5 ± 0.2	-32.0 ± 0.8



Die für die SIHK-Auswertung benötigte Homokonjugationskonstante K_H konnte im Falle der 4-Brombenzoesäure nur indirekt aus den Titrationsdaten mittels einer iterativen Prozedur "SIHK4" gewonnen werden.

Aus früheren Messungen /28/ seien noch die thermodynamischen Daten für das System AO / 4-Nitrobenzoesäure ergänzend in Tab. 10 mit-
angegeben . (s.S. 59)

Bemerkungen zur Tab. 9 :

a) Die Gleichgewichtskonstante $K_{12} = \frac{C_{BH} C_A}{C_B C_{HA}}$ ist ein Maß

für die relative Säurestärke des Phenolpartners in BN , wobei als die Referenzsäure die Spezies AOH^+ fungiert . Für die 3 untersuchten 4-nitrosubstituierten Phenole überstreicht K_{12} einen Bereich von 2 Zehnerpotenzen .

b) Der Primärschritt ist für alle 3 Systeme endergonisch exotherm , die nachgelagerte Homokonjugation exergonisch exotherm . Die Bruttoreaktion ist ebenfalls exergonisch exotherm.

c) Die Entropieeffekte der Gesamtreaktion werden zum Großteil durch die eigentliche Säure-Base-Reaktion $B + HA \rightleftharpoons BH^+ A^-$ bestimmt . Im Gegensatz zur nachgelagerten Homokonjugation werden im Primärschritt Ladungen erzeugt .Die dabei gebildeten Ionen werden solvatisiert . Der Solvatationsvorgang zeigt speziell in Lösungsmitteln mit geringer Eigenstruktur große, negative Entropieeffekte /56/ . So ist es nicht verwunderlich, daß ΔS_{12} zwischen 60 und 80% von ΔS_{ges} beträgt .

Säurepartner :

4-Nitrophenol ^{a)}

4-Brombenzoesäure ^{a)}

4-Nitrobenzoesäure ^{b)}

K_{12}	$(2,52 \pm 0,24) \cdot 10^{-2}$	$0,250 \pm 0,023$	$1,30 \pm 0,10$
r^2 van t'Hoff-Plot	0,9650	0,9752	0,9758
ΔH_{12} (kJ·mol ⁻¹)	$-17,3 \pm 1,6$	$-34,8 \pm 2,5$	$-30,5 \pm 2,9$
ΔS_{12} (J·Grd ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$-88,3 \pm 5,4$	$-128,3 \pm 8,4$	$-103,6 \pm 10,0$
ΔG_{12} (kJ·mol ⁻¹)	$+9,1 \pm 0,4$	$+4,0 \pm 0,2$	$-0,66 \pm 0,20$
K_{ges} (1·mol ⁻¹)	117 ± 4	1780 ± 80	—
r^2 van t'Hoff-Plot	0,9965	0,9866	—
ΔH_{ges} (kJ·mol ⁻¹)	$-52,3 \pm 1,7$	$-62,1 \pm 3,2$	—
ΔS_{ges} (J·Grd ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$-135,6 \pm 5,4$	$-146,1 \pm 11,0$	—
ΔG_{ges} (kJ·mol ⁻¹)	$-11,7 \pm 0,4$	$-21,5 \pm 0,1$	—
K_H (1·mol ⁻¹)	4590 ± 400	7100 ± 970	—
ΔH_H (kJ·mol ⁻¹)	$-34,7 \pm 1,9$	$-27,3 \pm 5,7$	—
ΔS_H (J·Grd ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$-46,0 \pm 6,6$	$-17,8 \pm 19,4$	—
ΔG_H (kJ·mol ⁻¹)	$-20,9 \pm 0,2$	$-17,5 \pm 0,3$	—

Tab.10 : Thermodynamische Daten der Systeme AO / Säure in CH₃CN,
I=0,1m (TBAHF), T= 25°C

zu a) : Mechanismus S_NH₂

zu b) : Einstufen-Mechanismus $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$

Bei einer vergleichenden Betrachtung der thermodynamischen Parameter für das System AO / 4-Nitrophenol in BN und CH₃CN (vgl.Tab.9 und 10) finden wir,daß für die eigentliche Säure-Base-Reaktion $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ sowohl die

Enthalpie-bzw. Entropie-Werte wie auch die K_{12} -Werte in beiden Lösungsmitteln praktisch gleich groß sind .

Interessant ist der Vergleich in beiden Lösungsmitteln , wenn wir die Gleichgewichtskonstanten auf leitsalzfreies Milieu ($I \approx 0.0m$) beziehen/57/ :

	BN	CH_3CN
K_{12}	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$
$K_H (l \cdot mol^{-1})$	32000 ± 4000	5900 ± 600
$K_{ges} (l \cdot mol^{-1})$	83 ± 4	36 ± 2

Tab. 11: Gleichgewichtskonstanten für das System AO/4-Nitrophenol im leitsalzfreien Lösungsmittel .
Mechanismus : SIHK

K_{12} ist in BN erwartungsgemäß kleiner als in dem polareren Lösungsmittel CH_3CN . Die unvergleichlich höhere Stabilität der homokonjugaten Spezies HA_2^- in BN bewirkt jedoch, daß die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion in BN etwa doppelt so groß ist wie in CH_3CN . Dies hat zur Konsequenz, daß bei gleicher Einwaagekonzentration der Edukte - in BN mehr freie Ionen (die Konzentration an freien Ionen ist proportional K_{ges}) gebildet werden als in CH_3CN , obwohl ja BN eine niedrigere DK(25.2) hat als CH_3CN (37.5) .

3.4 Der Reaktionsmechanismus bei den Säureüberschuß-Systemen

Ist der Säurepartner so schwach acid , daß erst ab ca. 20-200-fachen Säureüberschuß (bezogen auf die Einwaagekonzentration) merkliche Assoziation eintritt, so läßt sich bei der Überprüfung der Reaktionsmechanismen die Vereinfachung treffen:

$$C_{HA} \approx C_{HAO} - C_{Ass} \quad \text{bei großem Säureüberschuß} \quad 3-170$$

$$(C_{HAO} / C_{Bo} > 20)$$

$$C_{HA} \approx C_{HAO} \quad \text{bei sehr großem Säureüberschuß} \quad 3-171$$

$$(C_{HAO} / C_{Bo} > 200)$$

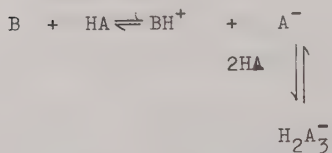
Eine Korrektur von C_{HA} um die Konzentration der vermutlich auftretenden homokonjugaten Anionen ist damit hinfällig, da hier gilt :

$$C_{HA_2^-} \text{ bzw. } C_{H_2A_3^-} < C_{Ass} \ll C_{HAO} \quad 3-172$$

Unter der Voraussetzung ,daß die Homokonjugationskonstanten der schwach aciden nicht-nitro-substituierten Phenole die gleiche Größenordnung haben dürften wie diejenigen der 4-nitro-substituierten Phenolderivate ($K_H \approx 25000$) , ist anzunehmen, daß bei Vorliegen des freien Anions A^- nicht nur mono-homokonjugate Anionen sondern auch -wegen des großen Säureüberschusses - di-homokonjugate Anionen gebildet werden. Diese Annahme wird durch das Ergebnis der Mechanismen-Analyse für die Säureüberschuß-Systeme AO / 4-Chlor-3-methylphenol, AO / 4-Chlor-3,5-dimethylphenol und AO / 3,5-Dimethylphenol in BN bestätigt.

Das System AO / 4-Chlor-3-methylphenol in BN

Für das System AO / 4-Chlor-3-methylphenol hat sich unter den 16 Alternativ-Mechanismen von Abschnitt 3.2 der Mechanismus 3.2.4-c als einzig gültig erwiesen :



Separierte Ionen + Doppelhomokongjugation des Anions = "SIDOHK"

Die für diesen Mechanismus zutreffenden linearen Auftragungen gemäß 3-107 haben akzeptable r^2 -Werte ($0.959 < r^2 < 0.995$)

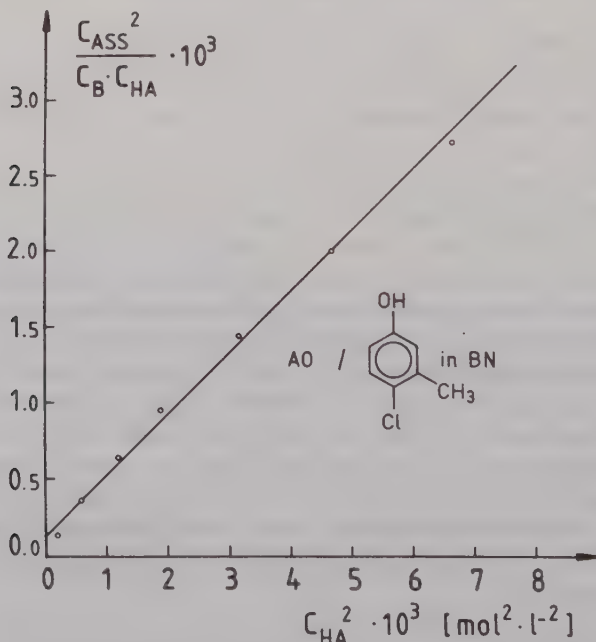


Abb.14: AO / 4-Chlor-3-methylphenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
Mechanismus SIDOHK

Charakteristisch für die SIDOHK-Auftragungen sind die sehr kleinen und damit ungenau bestimmbaren Ordinatenabschnitte -ein generelles Problem der Säureüberschuß-Systeme: je weniger acid die Säure ,desto kleiner wird die Gleichgewichtskonstante für die primäre Säure-Base-Reaktion gemäß 3-99 oder 3-110 . Mit Hilfe des Rechenprogrammes "LEP3DS" /55/ läßt sich die durch den Ordinatenabschnitt charakterisierte Größe iterativ berechnen . Das Rechenprogramm "LEP3DS" enthält ein gängiges Verfahren zur gleichzeitigen Iteration mehrere Parameter bei Vorgabe ihrer Schätzwerte .Die Schätzwerte erhält man aus den linearen Auftragungen der entsprechenden Mechanismen . Die Iteration verläuft nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Mit diesem zusätzlichen Verfahren wurden auch die Ergebnisse der temperaturabhängigen Titration ausgewertet .

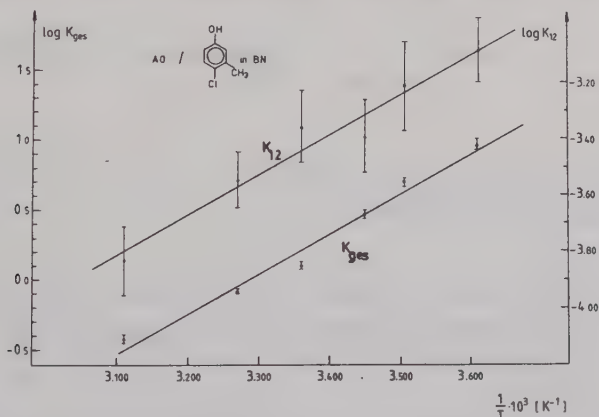


Abb.15 : AO / 4-Chlor-3-methylphenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
van t'Hoff-Auftragung für den Mechanismus SIDOHK

Verglichen mit den Werten von K_{12} bei den Systemen mit dem Mechanismus SIHK (vgl. Tab.9) ist hier für das System AO/4-Chlor-3-methylphenol K_{12} mit einem relativ großen Fehler behaftet ; ebenso ungenau ist der mittelbar berechnete Wert für K_{H2} .

	K	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·Grd ⁻¹ ·mol ⁻¹)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)
$B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ (K ₁₂)	$(3,57 \pm 0,09) 10^{-4}$	$-27,6 \pm 2,9$	$-158,6 \pm 10,0$	$+19,7 \pm 0,6$
$A^- + 2HA \rightleftharpoons H_2A_3^-$ (K _{H2})	4370 ± 1340 (1 ⁻² ·mol ⁻²)	$-26,7 \pm 7,1$	$-19,7 \pm 23,4$	$-20,9 \pm 0,8$
$B + 3HA \rightleftharpoons BH^+ + H_2A_3^-$ (K _{ges})	$1,56 \pm 0,09$ (1·mol ⁻¹)	$-54,4 \pm 4,2$	$-178,2 \pm 13,4$	$-1,1 \pm 0,1$

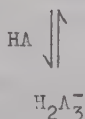
Tab. 12 : AO / 4-Chlor-3-methylphenol in BN , I=0,1m(TBAHP)
Mechanismus : SIDOHK , T=25°C

Die Säureüberschuß-Systeme AO/4-Chlor-3,5-dimethylphenol
und AO/ 3,5-Dimethylphenol

Bei diesen Systemen bleiben nach Durchrechnung mit dem Programm "MCTEST" zwei Mechanismen zu diskutieren:

a) SIDOHK

b) $B + 2HA \rightleftharpoons BH^+ + HA_2^-$ 3.2.4-d = "SIDOHK-A"



Die Mechanismen SIDOHK und SIDOHK-A ergeben formal die gleiche Bruttoreaktion . Sie unterscheiden sich nur dadurch,

daß im Falle b) das freie Anion A^- nicht mehr nachweisbar ist, während im Fall a) das homokonjugate Anion HA_2^- in verschwindend geringer Konzentration vorliegt; d.h. beim Mechanismus SIDOHK wird die di-homokonjugate Spezies $H_2A_3^-$ formal in einer einstufigen, trimolekularen Reaktion erzeugt, beim Mechanismus SIDOHK-A wird $H_2A_3^-$ in einer 2-stufigen Folge-reaktion gebildet.

Die Auftragung für beide Mechanismen gemäß 3-107 und 3-119 erlaubt eine fast gleichwertige Wiedergabe der experimentellen Daten. Dies sei am Beispiel AO / 3,5-Dimethylphenol demonstriert:

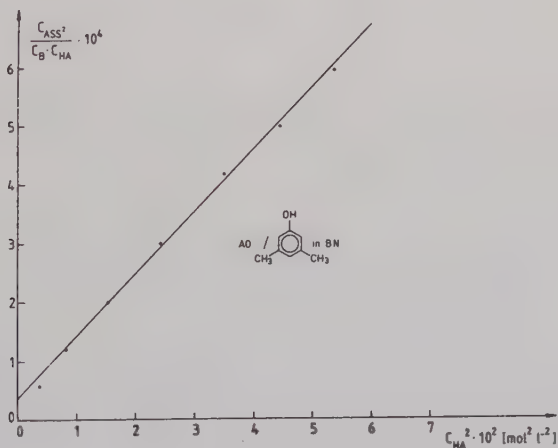


Abb.16: AO/3,5-Dimethylphenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
Mechanismus SIDOHK, $r^2 = 0.9954$

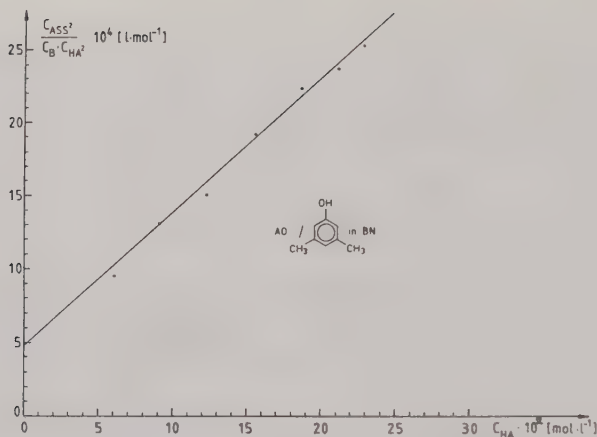


Abb.17 : AO / 3,5-Dimethylphenol in BN , I=0.1m (TBAHP)
Mechanismus SIDOHK-A , $r^2 = 0.9902$

Beim System AO / 4-Chlor-3,5-dimethyl-phenol erhalten wir -wie beim System AO / 4-Chlor-3-methylphenol- sehr kleine und somit ungenaue Ordinatenabschnitte a.

Im Falle von SIDOHK ergibt der Ordinatenabschnitt a die Größe K_{12} (vgl. 3-99) , im Falle von SIDOHK-A ist $a = K_{12H}$ (vgl. 3-110)

K_{12H} entspricht der Bruttoreaktion SIHK .

Die Werte für K_{12} und K_{12H} wurden mit der iterativen Prozedur "LEP3DS" (s.S.63) berechnet .

Die van t'Hoff-Auftragungen für K_{12} bzw. K_{12H} und K_{ges} zeigen für beide Mechanismen vergleichbar gute r^2 -Werte .

Eine Entscheidung, welcher der beiden Mechanismen für die beiden obigen Systeme zutreffend ist, kann also mit thermodynamischen Kriterien alleine nicht getroffen werden.

Erst die kinetischen Experimente sollten zeigen, daß der Mechanismus SIDOHK-A für beide Systeme alleinig gültig ist .

Abb.18 und 19 und Tab.13 fassen die thermodynamischen Daten der beiden Säureüberschuß-Systeme gemäß dem Mechanismus SIDOHK-A zusammen .

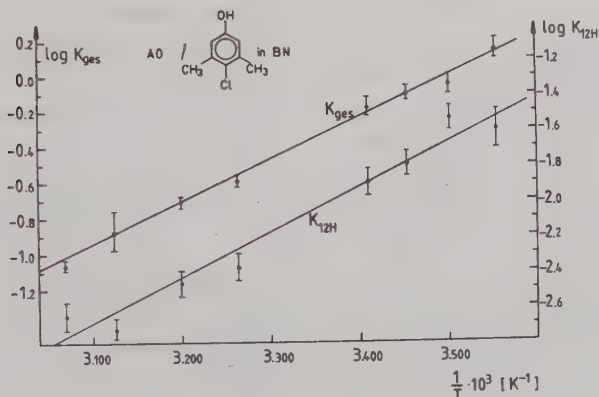


Abb.18: AO / 4-Chlor-3,5-Dimethylphenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
van t'Hoff-Auftragung für Mechanismus SIDOHK-A

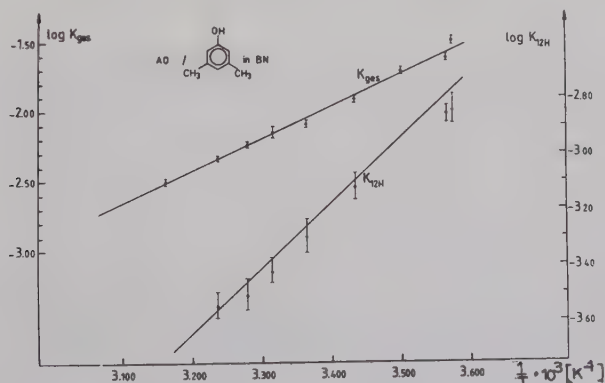


Abb.19: AO / 3,5-Dimethylphenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
van t'Hoff-Auftragung für Mechanismus SIDOHK-A

	AO / 4-Chlor-3,5-dimethyl-phenol	AO / 3,5-Dimethylphenol
K_{12H} a) ($l \cdot mol^{-1}$)	$(8.280 \pm 1.434) 10^{-3}$	$(4.973 \pm 0.780) 10^{-4}$
ΔH_{12H} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-47.6 ± 5.8	-43.2 ± 2.8
ΔS_{12H} ($J \cdot Grd^{-1} \cdot mol^{-1}$)	-199.6 ± 19.2	-207.9 ± 9.2
ΔG_{12H} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$+11.9 \pm 0.4$	$+18.8 \pm 0.3$
K_{H^+} b) ($l \cdot mol^{-1}$)	53.76 ± 12.90	17.20 ± 3.19
ΔH_{H^+} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-2.7 ± 7.1	-1.5 ± 4.4
ΔS_{H^+} ($J \cdot Grd^{-1} \cdot mol^{-1}$)	$+41.9 \pm 23.8$	$+18.5 \pm 14.6$
ΔG_{H^+} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-9.9 ± 0.6	-7.0 ± 0.5
K_{ges} c) ($l^2 \cdot mol^{-2}$)	0.445 ± 0.030	$(8.556 \pm 0.373) 10^{-3}$
ΔH_{ges} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-44.8 ± 1.3	-44.7 ± 1.6
ΔS_{ges} ($J \cdot Grd^{-1} \cdot mol^{-1}$)	-157.3 ± 4.6	-189.5 ± 5.4
ΔG_{ges} ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$+2.0 \pm 0.2$	$+11.8 \pm 0.1$

Tab. 13 Thermodynamische Daten für die Systeme AO/4-Chlor-3,5-dimethylphenol bzw. AO/3,5-Dimethylphenol in BN, $I=0.1m$ (TBAP), $T=25^\circ C$

Mechanismus: S₁UQK-A

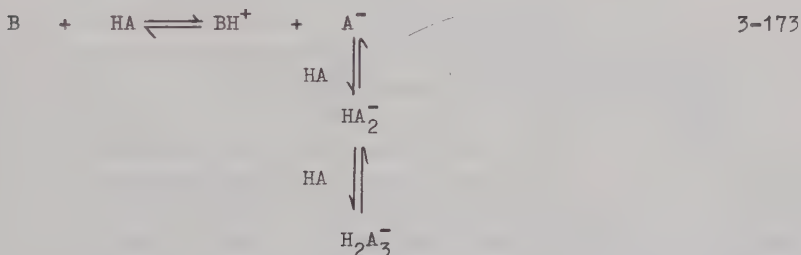
$$a) K_{12H} = \frac{C_{BH}^{\oplus} C_{HA}^{\ominus}}{C_B \cdot C_{HA}}$$

$$b) K_{H^+} = \frac{C_{H_2A}^{\oplus}}{C_{HA}^{\oplus} C_{HA}}$$

$$c) K_{ges} = K_{12H} K_{H^+}$$

Aus Tab.13 ist zu ersehen,daß mit abnehmender Acidität des Säurepartners sowohl K_{12H} (=Bruttoreakton gemäß SIHK) als auch K_H , (2.Schritt der Doppelhomokonjugation) abnehmen .

Bei der Untersuchung der restlichen Säureüberschuß-Systeme mit den Säurepartnern 3,5-Dichlorphenol,4-Bromphenol und 4-Fluorphenol in BN + Leitsalz konnte der Reaktionsmechanismus nicht eindeutig aufgeklärt werden. Die Ergebnisse der Systeme,deren Reaktionsmechanismen identifiziert werden konnten, legen die Vermutung nahe,daß ein 3-Stufen-Mechanismus gemäß 3.2.5-c vorliegt:



Eine detaillierte Analyse des obigen Mechanismus wäre nur dann möglich, wenn die Extinktionskoeffizienten aller beteiligten Spezies zugänglich wären .

3.5 Generelle Aspekte der Assoziation von Anionen in Benzonitril

Das Assoziationsverhalten von Anionen in BN wird im wesentlichen durch die Säurestärke der entsprechenden konjugierten Säure HA bestimmt .

Wir fassen die Phenole, die mit A⁻ gemäß dem Mechanismus SIHK reagieren , zur Gruppe der sauren Phenole zusammen :

a)saure Phenole : 3-Chlor-4-nitrophenol, 4-Nitrophenol,
3-Methyl-4-nitrophenol

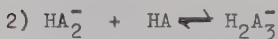
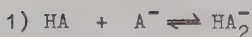
Über die Gruppe der Phenole mit mittlerer Acidität gelangen wir zu den schwach sauren Phenolen :

b) Phenole mittlerer Acidität : 3,5-Dichlorphenol, 4-Cyan-
phenol, 4-Bromphenol

c) schwach saure Phenole : 4-Chlor-3-methylphenol, 4-Chlor-
3,5-dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol

Die Phenole in jeder Gruppe sind nach fallender Acidität geordnet .

Es läßt sich zusammenfassend feststellen, daß bei fallender Acidität komplexere homokonjugate Anionen gebildet werden. Die Mechanismen werden durch die folgenden Elementarschritte bestimmt :



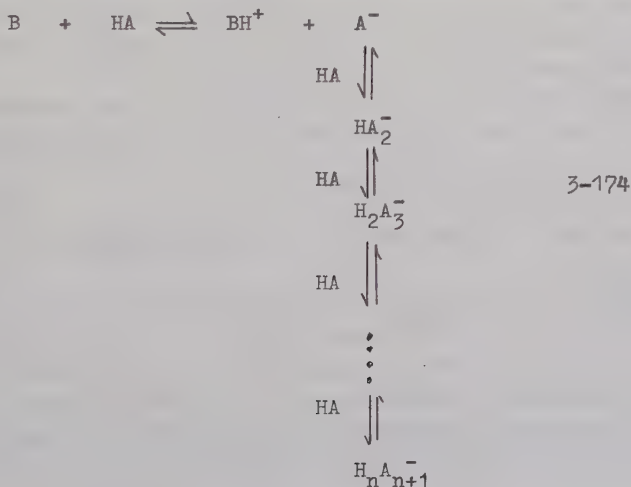
Die Homokonjugation des Anions führt bei den aciden 4-Nitrophenolderivaten (Mechanismus SIHK) nur bis zur Stufe des Mono-Assoziates HA_2^- .

Bei Phenolen mittlerer Acidität ist anzunehmen, daß bereits di-homokonjugate Anionen gebildet werden, wobei die "Vorstufen" HA_2^- und A^- in nachweisbaren Konzentrationen vorliegen dürften.

Bei dem wesentlich schwächer aciden 4-Chlor-3-Methylphenol erhalten wir ebenfalls di-homokonjugate Anionen neben dem freien Anion A^- .

Die am wenigsten aciden Säurepartner -4-Chlor-3,5-dimethylphenol und 3,5-Dimethylphenol - haben eine so große Homokonjugationstendenz, daß praktisch alle freien Anionen A^- in mono- und di-homokonjugate Spezies umgewandelt werden; A^- ist thermodynamisch nicht mehr nachzuweisen.

Die für die verschiedenen Phenole identifizierten Mechanismen SIHK, SIDOHK und SIDOHK-A stellen somit Sonderfälle eines allgemeinen Assoziationsschemas 3-174 dar, in dem die Folgeassoziationen stets als bimolekulare Schritte formuliert werden:



4. Die relaxationskinetischen Untersuchungen

4.1 Die Temperatursprung-Methode

4.1.1 Allgemeines

Zur Messung sehr schneller chemischer Reaktionen haben sich die sog. Relaxationsverfahren als sehr nützlich erwiesen. Hinsichtlich zusammenfassender Literatur sei auf /1, 58, 59/ verwiesen.

Befindet sich ein chemisches Reaktionssystem im Gleichgewicht und unterwirft man es einer sehr kurzen, schockartigen Störung - etwa durch plötzliche Änderung von Temperatur, Druck oder elektrischer Feldstärke - so stellt sich nach kurzer Zeit ein neuer Gleichgewichtszustand ein.

Beim T-Sprung-Verfahren erhöht sich innerhalb einer bestimmten Zeitspanne - der Aufheizzeit - die Temperatur T um ΔT .

Durch die Temperaturänderung ΔT werden über die Änderung der Gleichgewichtskonstante (ΔK) die Gleichgewichtskonzentrationen der reagierenden Spezies um δc_i geändert. Die Annäherung an das neue Gleichgewicht geschieht in einer für die Reaktion charakteristischen Weise:

Vorausgesetzt, die durch den T-Sprung erzeugte Konzentrationsänderung δc_i sei klein gegenüber der Gleichgewichtskonzentration c_i

$$\delta c_i \ll c_i \quad (t=0) \quad 4-1$$

erhalten wir nach der Theorie der Relaxationsvorgänge /1/ :

$$-\frac{d \delta c_i(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (\delta c_i(t) - \delta c_i) \quad 4-2$$

4-2 ist die allgemeine Differentialgleichung für Relaxationsvorgänge. Der Proportionalitätsfaktor $\frac{1}{\tau}$ hat die Dimension sec^{-1} .

Durch Integration der DG 4-2 erhält man :

$$\delta c_i(t) = A_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad 4-3$$

τ läßt sich als die Zeitspanne definieren ,die vergeht, bis sich die Variable $\delta c_i(t)$ bis auf den $1/e$ -ten Teil (d.h bis auf ca. 63%) an das neue Gleichgewicht angenähert hat .

τ nennt man Relaxationszeit .

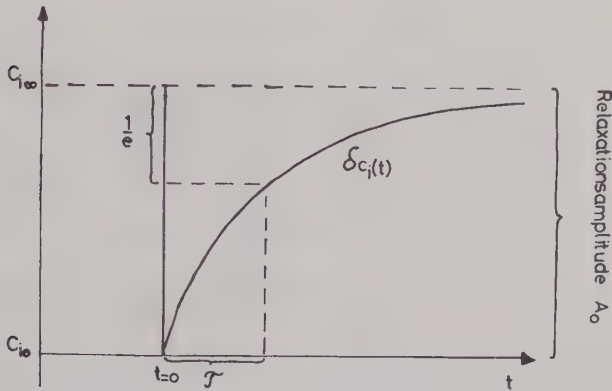


Abb.20 : Zur Veranschaulichung des Begriffes Relaxationszeit τ .

Nach ca. 0.5 sec tritt der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch Konvektion im homogen aufgeheizten Meßvolumen auf . Dieser Wärmeaustausch führt dann wieder zu dem ursprünglichen Gleichgewichtszustand .

Somit ist der Meßbereich beim T-Sprung-Verfahren durch zwei Zeiten limitiert: die zu messende Relaxationszeit sollte

größer als die Aufheizzeit ("Risetime" Δt , s.S.76) und merklich kürzer als die Abkühldauer der Lösung sein .
Bei der in dieser Arbeit benutzten T-Sprung-Maschine sind somit Relaxationszeiten von ca. 7 μ sec bis 500msec prinzipiell meßbar .

In Abb.21 ist das Schema der T-Sprung-Apparatur dargestellt :

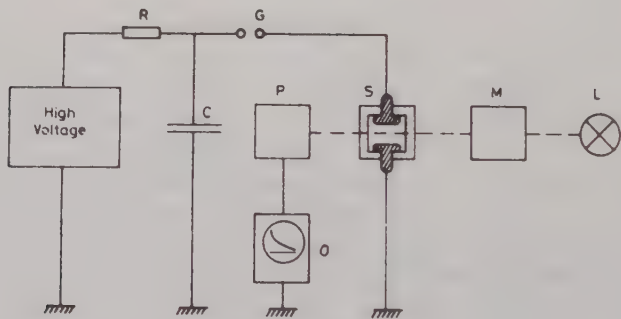


Abb.21 : Schema der T-Sprung-Apparatur (Fa. Meßanlagen Studiengesellschaft mbH , Göttingen)

- L: Lichtquelle (W-Lampe)
- M: Monochromator
- P: Photomultiplier (Typ 1 P 28 , Fa. RCA)
- O: Oszilloskop
- G: Unterbrecher für Funkenstrecke
- C: Kondensator (0.02 μ F)
- R: Ohm'scher Widerstand
- High Voltage: Hochspannungsgenerator (30 - 35 kV)
- S: Meßzelle

4.1.2 Der Temperatursprung, die Relaxationsamplitude

Die zu untersuchende Reaktionslösung wird mit Inertsalz (0.1m Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat, "TBAHP") versetzt. Man gibt diese Lösung in eine Meßzelle, die mit 2 Elektroden aus Edelmetall (Pt oder Au) versehen ist. Durch Entladung des Kondensators C fließt Strom über die Elektroden durch die Elektrolytlösung. Die durch den Stromfluß erzeugte Temperaturerhöhung in der Lösung ("Joule'sche Aufheizung") berechnet sich nach /59/ zu:

$$\delta T = \frac{C U^2}{2 c_p \rho V} \quad 4-4$$

Es bedeuten :

C: Kapazität

U: Spannung

c_p : spezifische Wärme der Probelösung

V: Volumen homogener Aufheizung

ρ : Dichte der Probelösung

Die Relaxationsamplitude A_0 ist umso größer, je größer die Änderung der Gleichgewichtskonstanten beim T-Sprung ist.

Nach van t'Hoff gilt :

$$\delta \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2} \delta T \quad 4-5$$

Mit 4-4 folgt:

$$A_0 \sim \delta \ln K = \frac{C U^2 \Delta H}{2 c_p \rho V R T^2} \quad 4-6$$

4.1.3 Die Aufheizung

Sind 90% der Endtemperatur $T_{\text{end}} = T_{t=0} + \int T$ erreicht, so ist die Risetime τ vergangen. τ wird abgeschätzt zu /1/ :

$$\tau = 1.3 R \cdot C \quad 4-7$$

(C: Kapazität, R: Ohmscher Widerstand der Lösung)

Bei der Messung sehr kurzer Relaxationszeiten sollte die Risetime möglichst kurz sein. Durch Auswahl eines Kondensators mit geringer Kapazität wird die Risetime zwar gering gehalten (vgl. 4-7), gemäß 4-6 wird dadurch aber die Relaxationsamplitude verringert. Dies führt zu ungünstigen Signal/Rausch-Verhältnissen. Daher ist es von Vorteil, wenn die Enthalpie ΔH für den zu untersuchenden Relaxationsprozeß möglichst groß ist.

Bei dieser Arbeit lagen die beobachteten Relaxationszeiten oft im Bereich der Aufheizzeit.

Nach Eigen /1/ gilt bei exponentieller Aufheizung für die Gesamtfunktion

$$y(t) = \left(1 + \frac{\tau_{\text{HZ}}}{\tau_i - \tau_{\text{HZ}}} e^{-t/\tau_{\text{HZ}}} - \frac{\tau_i}{\tau_i - \tau_{\text{HZ}}} e^{-t/\tau_i} \right) y_0 \quad 4-8$$

τ_{HZ} : Relaxationszeit der Aufheizung

Zwischen der Risetime τ und τ_{HZ} besteht der Zusammenhang:

$$\tau_{\text{HZ}} = \tau / 2.303 \quad 4-9$$

Die Funktion 4-8 läßt sich formal als Addition zweier entgegengesetzt gerichteter Exponentialfunktionen beschreiben :

$$c_i(t) = A_{\text{HZ}} (1 - e^{-t/\tau_{\text{HZ}}}) - A_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad 4-10$$

τ , A_0 : Relaxationszeit bzw. Relaxationsamplitude
des "chemischen" Relaxationsprozesses .

4-10 geht in 4-8 über, wenn gilt :

$$A_0/A_{HZ} = -\tau/\tau_{HZ} \quad 4-11$$

Wenn mit der Aufheizung ein Effekt verbunden ist, der vom chemischen Relaxationseffekt unabhängig ist, läßt sich die resultierende Gesamtfunktion darstellen als Überlagerung der Aufheizfunktion

$$f_{HZ}(t) = A_{HZ}(1 - e^{-t/\tau_{HZ}}) \quad 4-12$$

und der chemischen Relaxationsfunktion

$$\delta c_i(t) = -A_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad 4-13$$

$$\text{Gesamtfunktion: } \delta c'_i(t) = f_{HZ}(t) + \delta c_i(t) \quad 4-14$$

Aufheizfunktion und chemische Relaxationsfunktion besitzen verschiedene Vorzeichen; im Anfangsbereich der Gesamtfunktion werden daher charakteristische Kurvenformen auftreten :

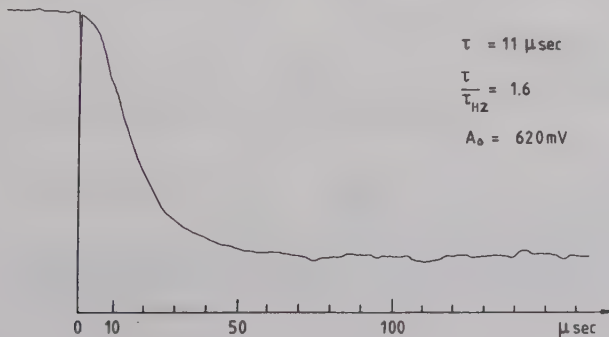


Abb.22

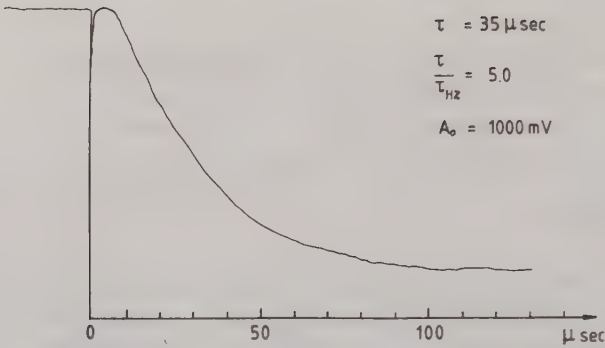


Abb. 23

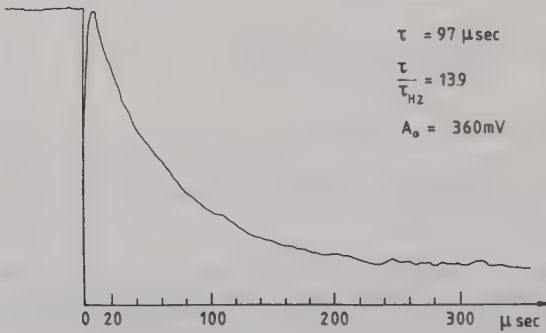


Abb. 24

Zu den Abb. 22-24: Gesamtrelaxationsfunktion bei verschiedenen Verhältnissen τ/τ_{HZ}

Je größer das Verhältnis τ/τ_{HZ} ist, desto ausgeprägter ist der Peak im Anfangsbereich der Kurve .

Sind τ_{HZ} und τ etwa gleich , so zeigt sich das in einem deutlich ausgeprägten Wendepunkt in der Gesamtfunktion.

4.2 Die Relaxationsausdrücke für mehrstufige Relaxationsprozesse

4.2.1 Allgemeines

Gegeben sei ein komplexes Reaktionsschema mit $\mathcal{J}$ voneinander unabhängigen Elementarschritten .

Die Theorie der gekoppelten Relaxationsprozesse fordert, daß $\mathcal{J}$ verschiedene Relaxationszeiten beobachtbar sein müssen .

Die Ausdrücke für die individuellen Relaxationszeiten $\mathcal{T}_i$ sind Funktionen von Gleichgewichts- und Einwaagekonzentrationen, Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten aller beteiligten Spezies :

$$\mathcal{T}_i = f(c_i, c_{i_0}, k_i, K_i) \quad 4-15$$

Hinsichtlich der detaillierten Ableitung der Relaxationsausdrücke sei auf die Monographien von Czerlinski/58/ und Bernasconi/59/ bzw. auf die Artikel von Hammes et al./60/ und Castellan/61/ verwiesen.

Um eine explizite Darstellung von $\mathcal{T}_i$ gemäß 4-15 zu erhalten, müssen bei mehrstufigen Reaktionssystemen Vereinfachungen vorausgesetzt werden. Eine relativ einfache Berechnung ist dann möglich , wenn sich die Relaxationszeiten der einzelnen Schritte untereinander um mehr als einen Faktor 10 unterscheiden. Castellan/61/ ordnet die Elementarschritte der Gesamtreaktion nach der Größe der Relaxationszeiten:

$$\mathcal{T}_1 \gg \mathcal{T}_2 \gg \mathcal{T}_3 \gg \dots \gg \mathcal{T}_{\mathcal{J}-1} \gg \mathcal{T}_{\mathcal{J}} \quad 4-16$$

Die schnellste Elementarreaktion hat den Index 1, die langsamste den Index $\mathcal{J}$.

Mit der Bedingung 4-15 lassen sich die Relaxationsausdrücke mit dem Castellan'schen Verfahren wie folgt gewinnen :

Wir ordnen die Elementarreaktionen hinsichtlich ihrer Geschwindigkeitskonstanten



Wir formulieren die Austauschraten r_α

Basierend auf der Formel von Kirkwood und Crawford /62/ erhalten wir für gekoppelte chemische Relaxationsprozesse einen Satz von Differentialgleichungen der allg. Form

$$\frac{\partial \xi_\alpha}{\partial t} = - \tau_\alpha \sum_{\beta=1}^{\infty} g_{\alpha\beta} \Delta \xi_\beta \quad 4-17$$

Es bedeuten :

ξ_α : Reaktionslaufzahl in der Elementarreaktion α

r_α : Austauschrate der Elementarreaktion α

$\Delta \xi_\beta$: Änderung der Reaktionslaufzahl in der Elementarreaktion

Nicht triviale Lösungen für das System 4-17 erhalten wir nur dann, wenn die daraus erhältliche Determinantengleichung gleich Null gesetzt werden kann:

$$| \tau_\alpha g_{\alpha\beta} - \lambda \delta_{\alpha\beta} | = 0 \quad 4-18$$

$\delta_{\alpha\beta}$: Kronecker-Symbol

λ : reziproke Relaxationszeit

Die Elemente $\varepsilon_{\alpha\beta}$ der Koeffizientenmatrix berechnen sich zu

$$g_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \frac{v_{i\alpha} v_{i\beta}}{c_i} \quad 4-19$$

Es bedeuten :

N : Anzahl der reagierenden Spezies

c_i : Gleichgewichtskonzentration der Spezies i

$v_{i\alpha}$: stöchiometrischer Faktor von i in der Elementarreaktion α

$v_{i\beta}$: " " von i " " " " β
 wobei gilt : negatives Vorzeichen bei Edukten
 positives Vorzeichen bei Produkten

α, β nehmen die Indices 1 bis γ an .

Aus Symmetriegründen gilt stets:

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\beta\alpha} \quad 4-20$$

Die Elemente $\varepsilon_{\alpha\beta}$ bilden eine γ -zeilige, quadratische Matrix, deren Determinante lautet :

$$D_\gamma = \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdot & \cdot & \cdot & \varepsilon_{1\gamma} \\ \varepsilon_{21} & & & & & \\ \cdot & & & & & \\ \cdot & & & & & \\ \varepsilon_{1\gamma} & & \cdot & \cdot & \cdot & \varepsilon_{\gamma\gamma} \end{vmatrix} \quad 4-21$$

Die reziproken Relaxationszeiten $\lambda_i = 1/\zeta_i$ berechnet man gemäß

$$\lambda_i = \frac{r_i D_i}{D_{i-1}} \quad 4-22$$

Es bedeuten :

r_i : Austauschrate des Elementarprozesses i ($1 \leq i \leq j$)

Bsp.: für den Schritt $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C$

lautet die Austauschrate: $r = k_1 c_A c_B = k_{-1} c_C$

D_i, D_{i-1} : Unterdeterminanten, die man erhält, wenn man bei der Determinante 4-21 alle Zeilen bzw. Spalten mit dem Index $j > i$ (bzw. $j > i-1$) streicht .

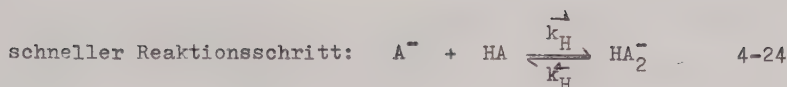
D_0 erhält definitionsgemäß den Wert $D_0 = 1$.

Im folgenden Abschnitt werden die Relaxationsausdrücke für die uns interessierenden Mechanismen SIHK, SIDOHK und SIDOHK-A abgeleitet .

Für alle 3 Mechanismen setzen wir voraus , daß der zweite Reaktionsschritt - die bi- bzw. trimolekulare Homokonjugationsreaktion - wesentlich schneller verläuft als die primäre Säure-Base-Reaktion , d.h. daß die Relaxationszeiten für den Primärschritt wesentlich größer sind als die Relaxationszeiten für die nachgelagerte Homokonjugation . Diese Annahme wurde auch experimentell bestätigt (s.S.89) .

4.2.2 Relaxationsausdruck für den Mechanismus SIHK





Austauschrate : $r_1 = \overleftarrow{k}_H c_A^\ominus c_{HA} = \overleftarrow{k}_H c_{HA_2}^\ominus$ 4-25



Austauschrate : $r_2 = \overleftarrow{k}_{12} c_A^\ominus c_B = \overleftarrow{k}_{12} c_A^\ominus c_{BH}^\oplus$ 4-26

g_{ij} -Terme:

$g_{11} = 1/c_A^\ominus + 1/c_{HA} + 1/c_{HA_2}^\ominus$ 4-27

$g_{12} = g_{21} = -1/c_A^\ominus + 1/c_{HA}$ 4-28

$g_{22} = 1/c_B + 1/c_{HA} + 1/c_{BH}^\oplus + 1/c_A^\ominus$ 4-29

reziproke Relaxationszeit für schnellen Schritt:

$\lambda_1 = 1/\tau_1 = r_1 D_1 = r_1 g_{11}$

$= \overleftarrow{k}_H c_A^\ominus c_{HA} (1/c_A^\ominus + 1/c_{HA} + 1/c_{HA_2}^\ominus)$ 4-30

$1/\tau_1 = \overleftarrow{k}_H (c_A^\ominus + c_{HA}) + \overleftarrow{k}_H$ 4-31

reziproke Relaxationszeit für langsamen Schritt:

$$\begin{aligned} \lambda_2 = 1/\tau_2 &= r_2 \frac{D_2}{D_1} = r_2 \frac{g_{11}g_{22} - g_{21}g_{12}}{g_{11}} \\ &= r_2 \left(g_{22} - \frac{g_{12}^2}{g_{11}} \right) \\ &= r_2 \left(1/c_B + 1/c_{HA} + 1/c_{BH}^\oplus + 1/c_A^\ominus - \frac{(1/c_{HA} - 1/c_A^\ominus)^2}{1/c_A^\ominus + 1/c_{HA} + 1/c_{HA_2}^\ominus} \right) \end{aligned}$$

Durch Umformen erhält man:

$$1/\tilde{S}_2 = \frac{1}{k_{12}}(c_B + c_{HA} - \alpha) + \frac{1}{k_{12}}(c_{A^{\ominus}} + c_{BH^{\oplus}}) \quad 4-33$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{c_B c_{HA} (1/c_{HA} - 1/c_{A^{\ominus}})^2}{1/c_{A^{\ominus}} + 1/c_{HA} + 1/c_{HA_2^{\ominus}}}$$

Für $\alpha = 0$ erhalten wir den Relaxationsausdruck für die einstufige Reaktion $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$.

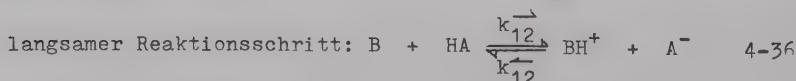
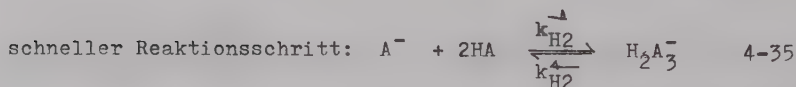
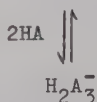
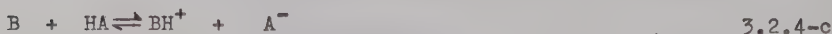
Da die individuellen Gleichgewichtskonzentrationen meist mit größeren Fehlern behaftet sind als die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten, führen wir in Gl. 4-32 noch die Gleichgewichtskonstanten K_{12} und K_H ein: wir können somit die relativ ungenaue Größe $c_{HA_2^{\ominus}}$ eliminieren.

$$1/\tilde{S}_2 = \frac{1}{k_{12}} \left[c_{HA} + \frac{c_B(2c_{HA} + K_H^{-1})}{c_{HA} + c_{A^{\ominus}} + K_H^{-1}} + K_{12}^{-1}(c_{A^{\ominus}} + \frac{c_{BH^{\oplus}}(2c_{A^{\ominus}} + K_H^{-1})}{c_{HA} + c_{A^{\ominus}} + K_H^{-1}}) \right]$$

4-34

$c_{BH^{\oplus}}$ entspricht der Meßgröße c_{ASS} .

4.2.3 Relaxationsausdruck für den Mechanismus SIDOHK



Analog der Ableitung für den Mechanismus SIHK gilt für den schnellen Homokonjugationsschritt:

$$1/\tau_1 = \vec{k}_{H2} (4c_A^\ominus + c_{HA})c_{HA} + \overset{\leftarrow}{k}_{H2} \quad 4-37$$

Für den langsamen Schritt erhalten wir:

$$1/\tau_2 = \vec{k}_{12} (c_B + c_{HA} \beta) + \overset{\leftarrow}{k}_{12} (c_A^\ominus + c_{BH}^+) \quad 4-38$$

$$\text{mit } \beta = \frac{c_B c_{HA} (2/c_{HA} - 1/c_A^\ominus)^2}{4/c_{HA} + 1/c_A^\ominus + 1/c_{H2A3}^\ominus}$$

Bei $\beta = 0$ erhalten wir wieder den Relaxationsausdruck für den einstufigen Prozeß $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$.

Führen wir in 4-38 noch die Gleichgewichtskonstanten K_{12} und K_{H2} ein, so erhalten wir:

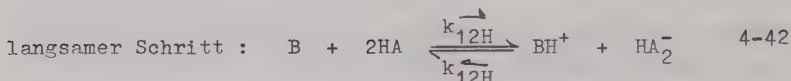
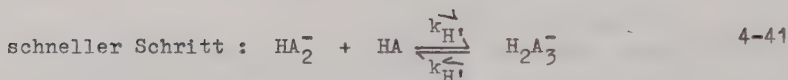
$$\begin{aligned} 1/\tau_2 = \vec{k}_{12} & \left[c_{HA} + \frac{c_B (4c_{HA}^2 + K_{H2}^{-1})}{4c_A^\ominus c_{HA} + c_{HA}^2 + K_{H2}^{-1}} + \right. \\ & \left. + K_{12}^{-1} (c_A^\ominus + \frac{c_{BH}^\oplus (5c_A^\ominus c_{HA} + K_{H2}^{-1})}{4c_A^\ominus c_{HA} + c_{HA}^2 + K_{H2}^{-1}}) \right] \quad 4-39 \end{aligned}$$

Für großen Säureüberschuß läßt sich 4-39 vereinfachen zu:

$$1/\tau_2 = \vec{k}_{12} \left[c_{HA} + K_{12}^{-1} (c_A^\ominus + \frac{c_{BH}^\oplus}{K_{H2} c_{HA} + 1}) \right] \quad 4-40$$

c_{BH}^+ entspricht der Meßgröße c_{Ass} .

4.2.4 Relaxationsausdruck für den Mechanismus SIDOHK-A



Analog der Ableitung für den Mechanismus SIHK erhalten wir für die reziproken Relaxationszeiten :

schneller Schritt (Homokonjugation) :

$$1/\tau_1 = \vec{k}_{\text{H}'} (c_{\text{HA}_2^-} + c_{\text{HA}}) + \overset{\leftarrow}{k}_{\text{H}'} \quad 4-43$$

langsamer Schritt:

$$1/\tau_2 = \vec{k}_{12\text{H}} (c_{\text{HA}}^2 + c_{\text{B}} c_{\text{HA}} - \delta) + \overset{\leftarrow}{k}_{12\text{H}} (c_{\text{HA}_2^-} + c_{\text{BH}^+})$$

$$\text{mit } \delta = \frac{(2/c_{\text{HA}} - 1/c_{\text{HA}_2^-})^2}{1/c_{\text{HA}} + 1/c_{\text{HA}_2^-} + 1/c_{\text{H}_2\text{A}_3^-}} c_{\text{B}} c_{\text{HA}}^2 \quad 4-44$$

Setzen wir $\delta = 0$, so erhalten wir den Relaxationsausdruck für den einstufigen Prozeß $\text{B} + 2\text{HA} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{HA}_2^-$, der der Bruttoreaktion beim Mechanismus SIHK entspricht.

Unter Benutzung der Gleichgewichtskonstanten K_{12H} und K_H ,

läßt sich 4-44 umformen zu :

$$1/\zeta_2 = k_{12H} \left[c_{HA}^2 + \frac{c_B c_{HA} (4c_{HA} + K_H^{-1} - 3c_{HA2}^{\ominus})}{c_{HA2}^{\ominus} + c_{HA} + K_H^{-1}} + \right. \\ \left. + K_{12H}^{-1} \left(c_{HA2}^{\ominus} + \frac{c_{BH}^{\oplus} (2c_{HA2}^{\ominus} + K_H^{-1})}{c_{HA2}^{\ominus} + c_{HA} + K_H^{-1}} \right) \right] \quad 4-45$$

$c_{BH}^{\oplus}$ entspricht der Meßgröße c_{Ass} .

Bei großem Säureüberschuß läßt sich der negative Term in 4-45 gegenüber den anderen additiven Größen vernachlässigen .

Zur Übersicht seien in Tab.14 die Relaxationsausdrücke für die Mechanismen SIHK, SIDOHK und SIDOHK-A zusammengefaßt. (s.S. 88)

	ohne Gleichgewichtskonstanten
<u>SINK:</u> $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ $HA \rightleftharpoons HA_2^-$ Primärschritt: $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$	$J_2^{-1} = k_{12}^{-1} (c_B + c_{HA} - \alpha) + k_{12}^{-1} (c_A^- + c_{BH^+})$ $\alpha = \frac{c_B \cdot c_{HA}}{1/c_A^- + 1/c_{HA} + 1/c_{HA_2^-}} \cdot (1/c_{HA} - 1/c_A^-)^2$ $J_2^{-1} = k_{12}^{-1} (c_B + c_{HA}) + k_{12}^{-1} (c_A^- + c_{BH^+})$
<u>SIDONK:</u> $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ $2HA \rightleftharpoons H_2A_3^-$ Primärschritt: $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$	$J_2^{-1} = k_{12}^{-1} (c_B + c_{HA} - \beta) + k_{12}^{-1} (c_A^- + c_{BH^+})$ $\beta = \frac{c_B \cdot c_{HA}}{1/c_{HA} + 1/c_A^- + 1/c_{H_2A_3^-}} \cdot (2/c_{HA} - 1/c_A^-)^2$ $J_2^{-1} = k_{12}^{-1} (c_B + c_{HA}) + k_{12}^{-1} (c_A^- + c_{BH^+})$
<u>SIDONK-A</u> $B + 2HA \rightleftharpoons BH^+ + HA_2^-$ $HA \rightleftharpoons HA_2^-$ Primärschritt: $B + 2HA \rightleftharpoons BH^+ + HA_2^-$	$J_2^{-1} = k_{12H}^{-1} (c_{HA}^2 + c_B c_{HA} - \gamma) + k_{12H}^{-1} (c_{HA_2^-} + c_{BH^+})$ $\gamma = \frac{(2/c_{HA} - 1/c_{HA_2^-})^2}{1/c_{HA} + 1/c_{HA_2^-} + 1/c_{HA_2^-}} \cdot c_B c_{HA}^2$ $J_2^{-1} = k_{12H}^{-1} (c_{HA}^2 + c_B c_{HA}) + k_{12H}^{-1} (c_{HA_2^-} + c_{BH^+})$

Tab.14: Formeln für die reziproken Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 2-Stufenmechanismen. Der Primärschritt ist der geschwindigkeitsbestimmend.

mit Gleichgewichtskonstanten
(Nullpunktgerade)

$$T_2^{-1} = K_{12}^{-1} \left[C_{HA} + \frac{C_B (2C_{HA} + 1/K_H)}{C_{HA} + C_A^{\ominus} + 1/K_H} + K_{12}^{-1} \left(C_A^{\ominus} + \frac{C_B^{\ominus} (2C_A^{\ominus} + 1/K_H)}{C_{HA} + C_A^{\ominus} + 1/K_H} \right) \right]$$

$$T_2^{-1} = K_{12}^{-1} \left[C_{HA} + K_{12}^{-1} \left(C_A^{\ominus} + \frac{C_B^{\ominus}}{K_{H2} C_{HA}^2 + 1} \right) \right]$$

Für großen Säureüberschuß gilt :

$$T_2^{-1} = K_{12H}^{-1} \left[C_{HA}^2 + \frac{C_B C_{HA} (4C_{HA} + 1/K_H)}{C_{HA}^{\ominus} + C_{HA} + 1/K_H} + K_{12H}^{-1} \left(C_{HA}^{\ominus} + \frac{C_B^{\ominus} (2C_{HA}^{\ominus} + 1/K_H)}{C_{HA}^{\ominus} + C_{HA} + 1/K_H} \right) \right]$$

axationszeiten bei verschiedenen
rschritt ist der "langsame" Schritt.

4.3 Ergebnisse der kinetischen Messungen

4.3.1 Die "SIHK-Systeme" AO / 3-Chlor-4-nitrophenol, AO / 4-Nitrophenol und AO / 3-Methyl-4-nitrophenol

Auf Grund der günstigen UV-spektroskopischen Eigenschaften der Salze der 4-Nitrophenol-Derivate war es möglich, die Kinetik der Homokonjugation separat zu untersuchen.

Es stellte sich jedoch heraus, daß die Relaxationszeiten wesentlich kleiner als die Relaxationszeit der Aufheizung sein müssen. Die Homokonjugations-Reaktion verläuft somit wesentlich schneller als die primäre Säure-Basen-Reaktion und die Aufheizung.

Damit ist die Voraussetzung für die Anwendung der Bedingung

$$4-16 \text{ gegeben: } \tau_2 \gg \tau_1$$

(Der Index 2 bezieht sich auf die primäre Säure-Basen-Reaktion, der Index 1 auf die Homokonjugation.)

Die Probelösung für die T-Sprung-Experimente wurde in einer komplizierten Abfüllapparatur unter Inertgas (N_2) vorbereitet. Bei den kinetischen Experimenten wurde zu Kontrollzwecken die Extinktion der Probelösung (c_{Ass}) erneut bestimmt, denn es war zu erwarten, daß mit der zwangsläufig komplizierteren Titrationstechnik an der Abfüllapparatur mehr Titrationsfehler auftreten können als bei der routinemäßigen Titrationstechnik nach Abschnitt 5.1.1.

Bei den relaxationskinetischen Experimenten kommen daher nur diejenigen Meßpunkte zur Auswertung (gemäß 4-34), welche K_{12} - bzw. K_{ges} -Werte ergeben, die mit den unabhängig gemessenen Gleichgewichtskonstanten innerhalb einer Fehlerbreite von $\pm 10\%$ übereinstimmen.

Die kinetischen Parameter wurden für alle 3 Systeme bei 25°C (bezogen auf die Temperatur nach dem T-Sprung) bestimmt. Für das System AO / 3-Methyl-4-nitrophenol wurden die kinetischen Messungen zusätzlich noch bei 18°C, 35°C und 50°C durchgeführt, um daraus die Aktivierungsparameter zu gewinnen. Die kinetischen Daten wurden alle gemäß der Gl. 4-34 ausgewertet. Gl.4-34 läßt sich als Nullpunktsgerade graphisch darstellen. In den Abb. 25 - 30 sind die Ergebnisse der kinetischen Messungen für alle 3 Systeme zusammengefaßt.

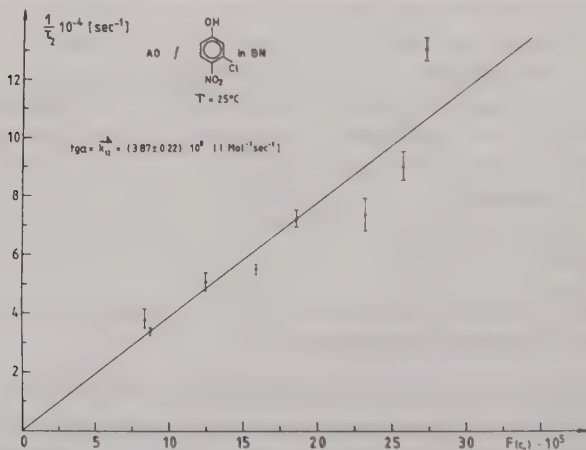


Abb.25: AO / 3-Chlor-4-nitrophenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
Bestimmung von k_{12} , Mechanismus SIHK
 $T = 25^\circ\text{C}$

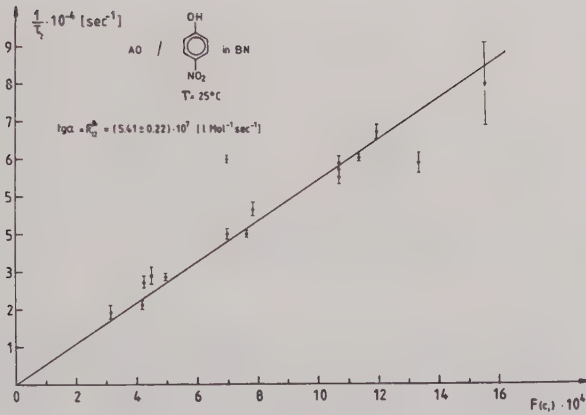


Abb.26: AO / 4-Nitrophenol in BN, $I=0.1\text{m(TBAHP)}$, $T=25^\circ\text{C}$
Bestimmung von $k_{12}^{\rightarrow}$, Mechanismus SIHK

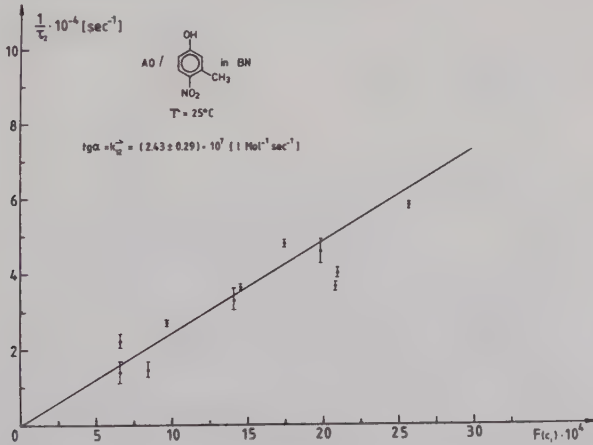


Abb.27: AO / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN, $I=0.1\text{m(TBAHP)}$
Bestimmung von $k_{12}^{\rightarrow}$, Mechanismus SIHK, $T=25^\circ\text{C}$

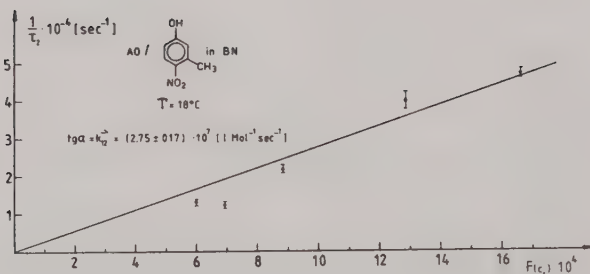


Abb.28: AO / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN , I=0.1m(TBAHP)
 Bestimmung von $k_{12}^{\rightarrow}$, $T = 18^\circ\text{C}$
 Mechanismus SIHK

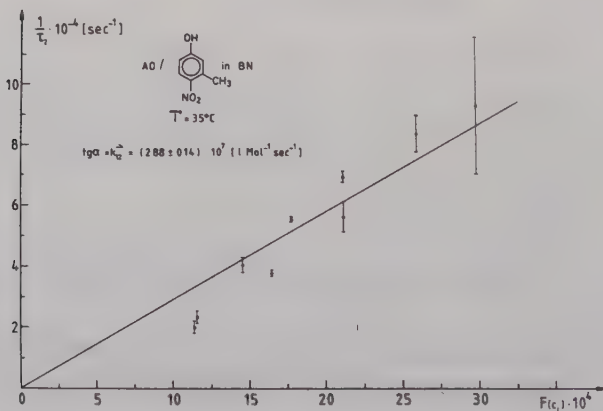


Abb.29: AO / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN , I=0.1m(TBAHP)
 Bestimmung von $k_{12}^{\rightarrow}$, $T = 35^\circ\text{C}$
 Mechanismus SIHK

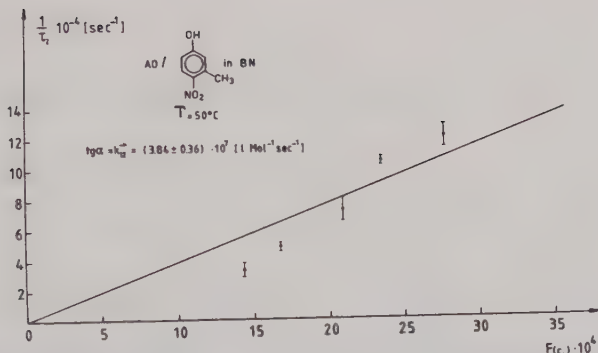


Abb.30: AO / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN , I=0.1m(TBAHP)
Bestimmung von k_{12} , T= 50°C
Mechanismus SIHK

Anmerkung zu den Abb.25-30:

Der Abszissenwert $F(c_1)$ ist nach 4-34 definiert zu

$$F(c_1) = C_{HA} + \frac{C_B(2C_{HA} + K_H^{-1})}{C_{HA} + C_A^{\ominus} + K_H^{-1}} + \\ + K_{12}^{-1}(C_A^{\ominus} + \frac{C_{BH^{\oplus}}(2C_A^{\ominus} + K_H^{-1})}{C_{HA} + C_A^{\ominus} + K_H^{-1}})$$

C_{BH^+} entspricht der Meßgröße C_{Ass} .

Die Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $\overleftarrow{k}_{12}$ werden gemäß

$$\overleftarrow{k}_{12} = \overleftarrow{k}_{12} / K_{12}$$

4-46

berechnet .

In Tab.15 sind die kinetischen Daten der Hin-und Rückreaktion zusammengefaßt.

X	T (°C)	$\xrightarrow{k_{12}} \cdot 10^{-7}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	$\xleftarrow{k_{12}} \cdot 10^{-9}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	K_{12}
Cl	25	38.7 ± 2.2	5.87 ± 0.92	0.659 ± 0.066
H	25	5.41 ± 0.22	19.6 ± 2.8	$(2.76 \pm 0.28) \cdot 10^{-2}$
CH ₃	18	2.75 ± 0.17	30.6 ± 6.3	$(8.40 \pm 0.85) \cdot 10^{-3}$
	25	2.43 ± 0.29	34.7 ± 7.6	$(7.00 \pm 0.70) \cdot 10^{-3}$
	35	2.88 ± 0.14	47.9 ± 5.6	$(5.52 \pm 0.57) \cdot 10^{-3}$
	50	3.84 ± 0.36	80.6 ± 11.2	$(3.95 \pm 0.45) \cdot 10^{-3}$

Tab.15 : Kinetische Daten der Systeme AO /  in BN

I=0.1m(TBAHP) , Mechanismus SHK

Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf den langsamen primären Protonenübertragungsschritt.

Die Aktivierungsenergie für das System AO/3-Methyl-4-nitrophenol wurde gemäß der Beziehung von Arrhenius

$$\xrightarrow{k_{12}} = A \cdot e^{-\Delta E_{12}/RT}$$

4-47

bestimmt. ΔE_{12} wurde aus der Geradensteigung einer $\log \xrightarrow{k_{12}}$ vs $1/T$ -Auftragung errechnet (Abb.31 , S.96):

$$\lg \alpha = \frac{\Delta E_{12}}{(2.303 \cdot R)} \quad 4-48$$

$$\Delta E_{12} = 9.2 \pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Für die Aktivierungs-Enthalpie gilt:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E_{12} - RT \quad 4-49$$

$$\Delta H^\ddagger = 6.7 \pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Aktivierungs-Entropie erhalten wir aus der Eyring-Gleichung 4-50 und der Gibbs-Helmholtz'schen Beziehung 4-51:

$$k_{12} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad 4-50$$

k: Boltzmann-Konstante

h: Planck'sche Konstante

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad 4-51$$

Aus 4-50 und 4-51 folgt:

$$k_{12} = \frac{kT}{h} e^{(T \Delta S^\ddagger - \Delta H^\ddagger) / RT} \quad 4-52$$

Aus 4-52 erhalten wir:

$$\Delta S^\ddagger = 2.303 R \log(k_{12} / T) + \Delta H^\ddagger / T - R \log(kT/h) \quad 4-53$$

$\Delta S^\ddagger$ berechnet sich zu

$$\Delta S^\ddagger = -80.3 \pm 9.6 \text{ J Grd}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Aus 4.51, 4.49 und 4.53 erhalten wir

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 30.6 \pm 5.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Aktivierungsparameter für die Rückreaktion ($k_{12}^{\leftarrow}$) errechnen sich unter Anwendung von

$$\Delta E_{12}^{\rightarrow} - \Delta E_{12}^{\leftarrow} = \Delta H_{12} \quad 4-54$$

und den zu den Gln.4-49,4-51 und 4-53 analogen Beziehungen.

	$k_{12}^{\rightarrow}$	$k_{12}^{\leftarrow}$
$\Delta E_{12}^{\rightarrow}$ (kJ·mol ⁻¹)	9.2 ± 2.9	27.6 ± 5.1
$\Delta H_{12}^{\rightarrow}$ (kJ·mol ⁻¹)	6.7 ± 2.9	25.1 ± 4.7
$\Delta S_{12}^{\rightarrow}$ (J·Grd ⁻¹ ·mol ⁻¹)	-80.3 ± 9.6	22.6 ± 16.7
$\Delta G_{12}^{\rightarrow}$ (kJ·mol ⁻¹)	30.6 ± 5.8	18.4 ± 9.7

Tab.16: Aktivierungsparameter für Hin- und Rückreaktion im Primärschritt des Protonentransfers am Beispiel des Systems AO/3-Methyl-4-nitrophenol in BN, I=0.1m(TBAHP)

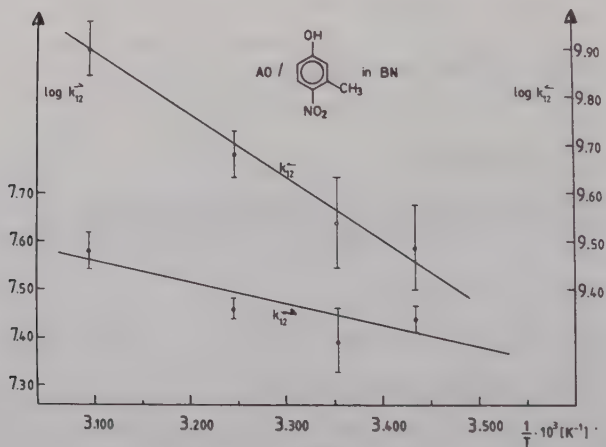


Abb.31: Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien im System AO/3-Methyl-4-nitrophenol in BN, I=0.1m(TBAHP)

4.3.2 Die Säureüberschuß-Systeme AO/4-Chlor-3,4-dimethylphenol und AO / 3,5-Dimethylphenol

Bei der thermodynamischen Analyse der beiden Systeme AO / 4-Chlor-3,5-dimethylphenol und AO / 3,5-Dimethylphenol konnte nicht unterschieden werden, ob der Mechanismus SIDOHK oder SIDOHK-A vorliegt (s.S. 66).

Die Ergebnisse der kinetischen Analyse bringen die Entscheidung zugunsten des Mechanismus SIDOHK-A:

Während eine Auftragung gemäß 4-40 für den Mechanismus SIDOHK praktisch keinerlei Korrelation zwischen den Meßpunkten erkennen läßt, ergibt die Auftragung 4-45 für den Alternativmechanismus SIDOHK-A eine zufriedenstellende Korrelation :

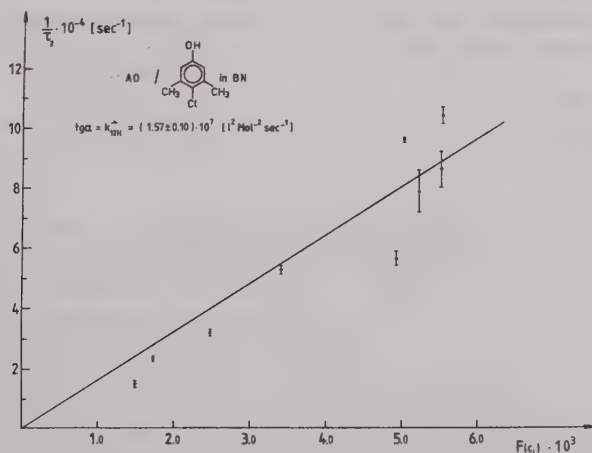


Abb. 32: AO / 4-Chlor-3,5-dimethylphenol in BN , I=0.1m(TBAHP)
Bestimmung von k_{12H}^+ , Mechanismus SIDOHK-A
T=25°C

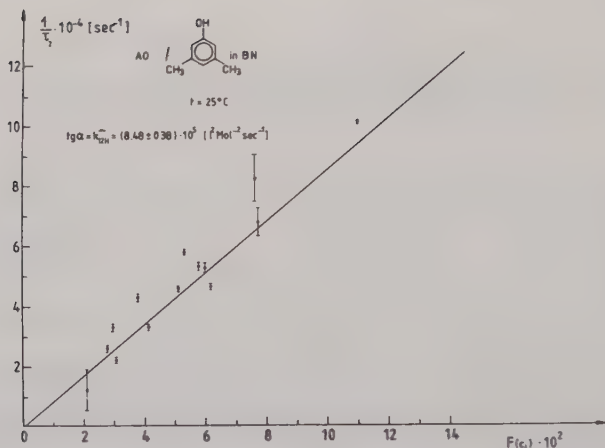


Abb.33: AO /3,5-Dimethylphenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
Bestimmung von k_{12H^+} , Mechanismus SIDOHK-A
T= 25°C

Anmerkung zur Abb.32 und 33:

Der Abszissenwert $F(c_i)$ ist nach Gl.4-45 definiert zu :

$$F(c_i) = c_{HA}^2 + \frac{c_B c_{HA} (4c_{HA} + K_{H^+}^{-1})}{c_{HA_2} + c_{HA} + K_{H^+}^{-1}} +$$

$$+ K_{12H^+}^{-1} (c_{HA_2} + \frac{c_{BH^+} (2c_{HA_2} + K_{H^+}^{-1})}{c_{HA_2} + c_{HA} + K_{H^+}^{-1}})$$

c_{BH^+} entspricht der Meßgröße c_{Ass} .

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion wird gemäß

$$K_{12H} = \frac{k_{12H}}{k_{12H}'} \cdot K_{12H}$$

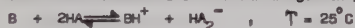
-4-55

berechnet .

	$\frac{k_{12H}}{k_{12H}'} \cdot 10^{-5}$ ($l^2 \cdot mol^{-2} \cdot sec^{-1}$)	$\frac{k_{12H}}{k_{12H}'} \cdot 10^{-8}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	K_{12H} ($l \cdot mol^{-1}$)
AO / 4-Chlor-3,5-dimethyl-phenol	157 ± 10	19.0 ± 4.5	$(8.280 \pm 1.434) \cdot 10^{-3}$
AO / 3,5-Dimethylphenol	8.48 ± 0.38	17.1 ± 3.2	$(4.973 \pm 0.706) \cdot 10^{-4}$

Tab. 17: Kinetische Daten für 2 Säureüberschuß-Systeme in BN, $I = 0.1M$ (TBAPF)

Die Daten beziehen sich auf den langsamsten primären Assoziationsschritt



Auf die kinetische Analyse des Systems AO / 4-Chlor-3-methyl-phenol wurde verzichtet, weil die K_{12} -Werte (die in den Relaxationsausdruck 4-40 eingehen) nicht mit befriedigender Genauigkeit zu erhalten waren (s.S. 63).

4.4 Diskussion der Ergebnisse

4.4.1 Die "SIHK-Systeme" AO / 3-Chlor-4-nitrophenol, AO / 4-Nitrophenol und AO / 3-Methyl-4-nitrophenol

4.4.1.1 Die Diffusionskontrolle

Bestehen zwischen den reagierenden Teilchen in Lösung keinerlei die Reaktionsgeschwindigkeit hemmende Wechselwirkungen, so wird ihre Reaktionsgeschwindigkeit ausschließlich dadurch bestimmt, wie schnell sie sich durch Diffusion aufeinander zubewegen. Dies entspricht der maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit; man spricht in diesem Falle von einer diffusionskontrollierten Reaktion.

Die Geschwindigkeitskonstante bei Diffusionskontrolle- k_d -läßt sich nach verschiedenen Methoden berechnen.

Smoluchowski /18/ geht in seiner Ableitung für k_d davon aus, daß a) nur neutrale Teilchen an der Reaktion beteiligt sind

b) die reagierenden Teilchen Kugelform haben

c) keine räumlichen Einschränkungen hinsichtlich des Reaktionsortes bei den beteiligten Molekülen gemacht werden.

Der Ableitung liegen die beiden Fick'schen Diffusionsgesetze zu Grunde.

Smoluchowski erhält:

$$k_d = 4\pi r_{12} (D_a + D_b) N_L \quad 4-56$$

Es bedeuten :

r_{12} : Reaktionsabstand der Reaktanten ($r_{12} = r_a + r_b$)

N_L : Loschmidt'sche Zahl

D_a, D_b : Diffusionskoeffizienten der Reaktanten A und B

Die Diffusionskoeffizienten lassen sich für Teilchen, die etwa die gleiche Größe wie die Solvensmoleküle haben, berechnen zu:

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta r_i} \quad 4-57$$

mit

k : Boltzmann-Konstante

η : Viskosität des Lösungsmittels

r_i : Radius der kugelförmigen Edukte

Gl.4-57 ist eine modifizierte Stokes-Einstein-Beziehung nach McLaughlin /63/ .

Handelt es sich bei den Reaktanten um geladene Teilchen, so sollte bei entgegengesetzten Ladungen k_d größer werden, da elektrische Anziehungskräfte zur Wirkung kommen .

Die Ableitung für k_d für obigen Fall basiert auf der Formel von Nernst und Planck, die den Diffusionsfluß J_a von geladenen Teilchen beschreibt /64/ :

$$-J_a = -D_a \left[\frac{\partial C_a}{\partial r} + \frac{C_a}{kT} \frac{\partial U}{\partial r} \right] \quad 4-58$$

U : elektrostatisches Potential

C_a : Konzentration der Spezies A

r : Abstand

Bei Berücksichtigung, daß beide Teilchen A und B am Diffusionsprozeß beteiligt sind, erhält man:

$$k_d = \frac{4\pi r_{12} (D_a + D_b) N_L}{\int_{r_{12}}^{\infty} e^{U/kT} \frac{dr}{r^2}} \quad 4-59$$

Für geladene Teilchen im Medium mit der DK = ϵ erhalten wir für das Coulomb-Potential

$$U = \frac{z_i e_o}{4\pi\epsilon_o \epsilon r_{12}} \quad 4-60$$

Man erhält somit die Formel von Debye-Smoluchowski /65/ :

$$k_d = 4\pi N_L r_{12} (D_a + D_b) \frac{\varphi}{e^{\varphi} - 1} \quad 4-61$$

$$\text{mit } \varphi = \frac{z_i z_j e_o^2}{4\pi\epsilon_o \epsilon kT r_{12}} \quad 4-62$$

z_i, z_j : Ladungszahl von Kation bzw. Anion (mit entsprechendem Vorzeichen)

4-61 geht in die einfache Formel von Smoluchowski (4-56) über, wenn das Coulomb-Potential = 0 gesetzt wird .

Der Einfluß der Ionenstärke auf die Geschwindigkeitskonstante bei Diffusionskontrolle

Da in dieser Arbeit sämtliche kinetischen Messungen in 0.1 molarem Leitsalzmilieu durchgeführt wurden ,muß der primäre Salzeffekt bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante berücksichtigt werden .

Bei Anwendung der Debye-Hückel-Theorie für Ionenwolken erhalten wir für k_d /66/ :

$$k_d = 4\pi N_L r_{12} (D_a + D_b) \cdot \frac{\varphi}{e^{\varphi} - 1} \cdot e^{\varphi} \quad 4-63$$

φ : siehe Gl. 4-62

für ψ gilt:

$$\psi = 2 \ln f^{\pm} \quad 4-64$$

Für $f^{\pm}$ müssen wir die allgemeine Formel zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in nicht stark-verdünnten Elektrolytlösungen anwenden:

$$\log f^{\pm} = \frac{z_i z_j A \sqrt{I}}{1 + B \bar{a} \sqrt{I}} \quad 4-65$$

$$\text{mit } A = \frac{1.824 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (1^{1/2} \text{Grd}^{3/2} \text{mol}^{-1/2}) \quad 4-66$$

$$B = \frac{5.03 \cdot 10^9}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (\text{Grd}^{1/2} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1/2} 1^{1/2}) \quad 4-67$$

$\bar{a}$: mittlerer Ionendurchmesser

I : Ionenstärke $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$

Abgekürzt lautet Gl. 4-63:

$$k_d = \underbrace{4 \pi N_L r_{12} (D_a + D_b)}_{\text{diffusion}} \frac{p}{e^{\psi-1}} \cdot e^{\psi}$$

$$k_d = \frac{k_d}{s} \cdot \alpha \cdot \beta \quad 4-68$$

Der Faktor α berücksichtigt die elektrostatische Wechselwirkung geladener Reaktanten im leitsalzfreien Milieu.

Für das Beispiel der Ionenrekombination $BH^+ + A^- \rightleftharpoons B + HA$

erhalten wir stets $\alpha > 1$.

Der Faktor β berücksichtigt zusätzlich den primären Salzeffekt .
Für obige Ionenrekombination erhalten wir $0 < \beta < 1$ stets .
Beide Korrekturfaktoren sind also von entgegengesetzter Wirkung.

Bei der Berechnung von k_d blieb bisher die Vorstellung unberücksichtigt, daß bei der Reaktion von größeren, komplizierter gebauten Molekülen nur ein bestimmter Oberflächenanteil des jeweiligen Moleküls reaktiv ist . Weller /67/ führte deshalb die sterischen Faktoren σ_a, σ_b für die Reaktionspartner A und B ein .

Wir erhalten nun den vollständigen Ausdruck für k_d :

$$k_d = k_{sd} \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \sigma_a \cdot \sigma_b \quad 4-69$$

Für das System $AO / \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^-$ wollen wir nun k_d numerisch berechnen.
Wir gehen von folgenden Daten aus :

$$r_{AO} \sim 5-7 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Phenolderivat}} = r_{\text{Ph}} \sim 3-5 \text{ \AA}$$

Für den Reaktionsabstand erhalten wir daher $r_{12} \sim 8-12 \text{ \AA}$.

Der mittlere Ionendurchmesser ist $\bar{a} = 10 \text{ \AA}$.

Die Viskosität η und die DK sind temperaturabhängig.

Die Werte können aus Tab. 18 entnommen werden /68,69/ .

Die sterischen Faktoren werden von Weller abgeschätzt zu /67/:

$$\sigma_{ao} = 1/3 \quad \text{für Acridin}$$

$$\sigma_{ph} = 1/2 \quad \text{für Phenol}$$

Diese Faktoren dürften auch für Acridinorange bzw. substituierte Phenole gültig sein .

Für Neutralteilchen erhalten wir mit obigen Daten für die Geschwindigkeitskonstante bei Diffusionskontrolle ($\alpha=1$, $\beta=1$) :

$$k_d = \frac{6}{\pi} \frac{k_d}{s} = (1.0 - 2.0) 10^9 \text{ (1 mol}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)} \quad 4-70$$

Für die Reaktion von geladenen Spezies (Ionenrekombination) im Inertsalzmilieu gilt:

$$k_d = \frac{6}{\pi} \frac{k_d}{s} \alpha \beta = (5.7 - 12.0) 10^8 \text{ (1 mol}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)} \quad 4-71$$

Obige Berechnungen beziehen sich auf 25 °C .

zur Berechnung von k_d bei verschiedenen Temperaturen sei auf Tab.18 und 19 verwiesen .

T (°C)	18	25	35	50
A $(1^{\frac{1}{2}} \text{ Grd}^{-\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}})$	2.803	2.794	2.804	2.793
B · 10 ⁻⁷ $(\text{Grd}^{-\frac{1}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}} \cdot 1^{\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-1})$	5.798	5.804	5.804	5.797
1 + B d ⁻¹ √I	2.832	2.834	2.834	2.831
z _i z _j A √I	-0.885	-0.882	-0.886	-0.883
2 log f _±	-0.625	-0.625	-0.625	-0.625

Tab.18 : AD / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN, I=0.1m(TBAHP)

zur Berechnung von k_d in Abhängigkeit von der Temperatur
mittlerer Ionendurchmesser $\bar{d}_{12} = 10 \text{ Å}$

T (°C)	18	25	35	50
η (cP)	1,393	1,242	1,076	0,877
$D_{AO} \cdot 10^5$ (cm ² ·sec ⁻¹)	3,27 - 4,59	3,77 - 5,28	4,49 - 6,29	5,78 - 8,10
$D_{Ph} \cdot 10^6$ (cm ² ·sec ⁻¹)	4,91 - 6,80	5,66 - 7,92	6,74 - 9,44	8,67 - 12,50
$(D_{AO} + D_{Ph}) \cdot 10^5$ (cm ² ·sec ⁻¹)	8,18 - 11,48	9,43 - 13,20	11,23 - 15,72	14,45 - 20,25
τ_{12} (Å)	8 - 12	8 - 12	8 - 12	8 - 12
$k_d \cdot 10^{-9}$ (l·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)	4,95 - 10,42	5,71 - 11,98	6,88 - 14,27	8,75 - 18,38
$k_d \cdot 10^{-9}$ (l·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)	0,83 - 1,73	0,95 - 2,00	1,13 - 2,38	1,46 - 3,06
ϵ	25,85	25,80	24,37	23,80
ψ	-2,220	-2,224	-2,225	-2,219
$\frac{\psi}{\epsilon - 1}$	2,490	2,493	2,495	2,490
$\psi - 2 \ln \epsilon^2$	-1,439	-1,432	-1,439	-1,437
e^{ψ}	0,237	0,239	0,237	0,238
$\alpha \cdot \beta$	0,590	0,596	0,591	0,593
$k_d \cdot 10^{-9}$ (l·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)	4,90 - 10,20	5,66 - 11,90	6,68 - 14,10	8,66 - 18,10
$k_{12}(\text{mol}) \cdot 10^{-9}$ (l·mol ⁻¹ ·sec ⁻¹)	30,6 ± 6,3	34,7 ± 7,7	47,9 ± 5,6	80,6 ± 11,2

Tab.19: AO/3-Methyl-4-nitrophenol in BN, I=0.1m(TBAHP)
Daten zur Berechnung von k_d in Abhängigkeit von
der Temperatur

In den beiden letzten Zeilen der Tab.19 werden die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{12}^A für die Ionenrekombination und die berechneten Werte k_d miteinander verglichen. Die Werte in Tab.19 beziehen sich auf das System AO / 3-Methyl-4-nitrophenol.

Für die anderen SIHK-Syteme betragen die Geschwindigkeitskonstanten der Ionenrekombination :

	$k_{12}^A \cdot 10^{-8} \text{ (l.mol}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$	$k_d \cdot 10^{-8} \text{ (l.mol}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$
AO / 3-Chlor-4-nitrophenol	5.87 ± 0.92	$5.66 - 11.90$
AO / 4-Nitrophenol	19.6 ± 2.8	

Tab.20 : zur Diffusionskontrolle der Ionenrekombination der SIHK-Systeme in BN
1=0,1m(TBAHP)

Es läßt sich zusammenfassend feststellen, daß sämtliche gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion

k_{12}^A über dem Wert von k_d liegen.

Während für das System mit der stärksten Säure -AO/3-Chlor-4-nitrophenol k_{12}^A nur geringfügig über dem Wert von k_d liegt, erhalten wir für das System AO/3-Methyl-4-nitrophenol bei 50°C (Tab. 19) einen k_{12}^A -Wert, der etwa 6 mal so groß ist, wie bei Diffusionskontrolle zu erwarten wäre.

Prinzipiell sind aber Geschwindigkeitskonstanten, deren Werte größer als k_d sind, nicht möglich.

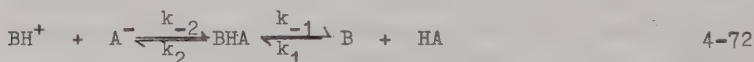
Zur Erklärung der "überdiffusionskontrollierten" Geschwindigkeitskonstanten bieten sich 3 (durchaus nicht unabhängige) Möglichkeiten an :

1) Die Abschätzung für k_d bei der Ionenrekombination nach Gl. 4-69 ergibt zu niedrige Werte. k_d kann vergrößert werden, wenn wir die Weller'schen Faktoren ϕ_o und ϕ_m vergrößern. Im Grenzfall $\phi_o = \phi_m = 1$ würde es bedeuten, daß die Reaktanten in Lösung vor der Reaktion bereits in optimaler Weise ausgerichtet sind. Mit dieser Annahme wäre $k_d = (3.4 - 7.1)10^9$ ($l \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$). Die k_{12}^A -Werte der Systeme AO / 3-Chlor-4-nitrophenol und AO / 4-Nitrophenol würden dann deutlich unter dem Wert bei Diffusionskontrolle liegen, während k_{12}^A für das System AO / 3-Methyl-4-nitrophenol als diffusionskontrolliert anzusehen wäre.

2) Bei der Berechnung von k_d nach 4-69 haben wir die DK des Lösungsmittels verwendet. Bei exakter Berechnung müssen wir aber die DK der Elektrolytlösung benutzen. Die DK kann in nicht-wässrigen Elektrolytlösungen größer sein als im leitsalzfreien Milieu.

Eine Vergrößerung der DK führt nach Gl.4-69 zu einer Vergrößerung von k_d . Ein Faktor 6 (s.S.107) kann aber damit nicht erklärt werden.

3) Die Ionenrekombination verläuft in 2 Stufen:



wobei als Zwischenstufe das Ionenpaar BHA gebildet wird. Ist die Ionenrekombination nun bis zur Stufe der Ionenpaare diffusionskontrolliert, so läßt sich die Bruttogeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_{12}^A ausdrücken als:

$$k_{12}^A = k_2^{-1} k_{-1} \quad 4-73$$

wobei

$$k_2^{-1} = \frac{C_{BHA}}{C_{BH^+} C_{A^-}} \quad 4-74$$

Es ist plausibel ,anzunehmen daß die Reaktion
 $BH^+ + A^- \rightleftharpoons BHA$ spontan abläuft, d.h. daß gelten sollte

$$\Delta G < 0 \quad 4-75$$

daraus folgt:

$$K_2^{-1} > 1 \quad 4-76$$

Aus 4-76 und 4-73 folgt ,daß die Geschwindigkeitskonstante
 k_{-1} kleiner als k_{12}^4 sein muß .

Somit kann der Schluß gezogen werden,daß die reale Geschwindig-
 keitskonstante k_{-1} durchaus in den Bereich der Diffusionskon-
 trolle oder gar darunter gelangen kann , wenn wir die sterischen
 Faktoren von Weller (s.S.104) als gültig ansehen wollen.

In der Tat sprechen auch die Aktivierungsparameter für einen
 erweiterten Primärschritt gemäß 4-72 . Siehe hierzu S.114 .

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion- k_{12}^{-1} -
 lassen sich ebenfalls mit den Geschwindigkeitskonstanten
 bei Diffusionskontrolle vergleichen . k_d wird hier nach Gl.4-70
 berechnet , da es sich bei den Edukten um Neutralteilchen han-
 delt.

k_{12}^{-1} liegt -je nach System und Temperatur - um den Faktor 4-50
 unter dem Wert von k_d . Siehe hierzu Tab. 21

X	T (°C)	$k_{12} \cdot 10^{-7}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)	$k_d \cdot 10^{-7}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$)
Cl	25	38.7 ± 2.2	95 - 200
H	25	5.41 ± 0.22	
CH ₃	18	2.75 ± 0.22	83 - 173
	25	2.43 ± 0.29	95 - 200
	35	2.88 ± 0.14	113 - 283
	50	3.84 ± 0.36	146 - 306

Tab.21: AO /  in BN, I = 0.1m(TBAHP); zur Diffusionskontrolle der Hinreaktion bei den SIHK-Systemen

4.4.1.2 Der Brønsted-Eigen-Plot

Für das ideale Verhalten normaler Säuren bei dem Säure-Base-Gleichgewicht



4-77

ist ein Brønsted-Eigen-Plot gemäß der Abb.34 zu erwarten .

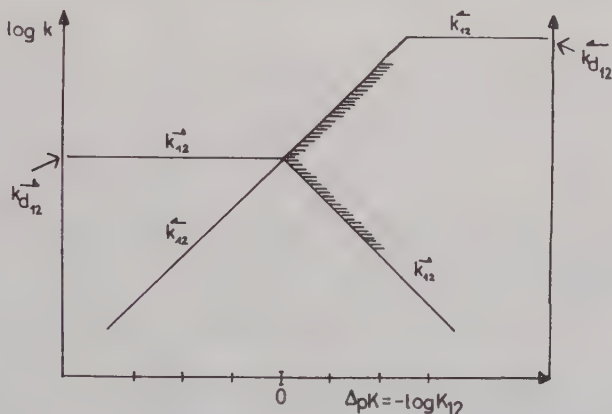


Abb.34: Brønsted-Eigen-Plot für den Protonentransfer unter Bildung freier Ionen

Die Geradensteigungen im Bereich von $\Delta pK = 0$ sollten den Betrag von 1 haben (vgl. Gl. 1-4) .

Die Geschwindigkeitskonstante bei Diffusionskontrolle für die Rückreaktion - k_{d12}^A - sollte größer sein als die Geschwindig-

keitskonstante bei Diffusionskontrolle für die Hinreaktion (k_d^A), da die Rückreaktion mit einer Ladungsneutralisation verbunden ist .

In dieser Arbeit konnten nur 3 Systeme mit identischen Primärschritt $B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ charakterisiert werden .

Die beiden untersuchten Säureüberschuß-Systeme AO / 4-Chlor-

3,5-dimethylphenol und AO / 3,5-Dimethylphenol haben den Primärschritt $B + 2HA \rightleftharpoons BH^+ + HA_2^-$ und können daher nicht in den Brønsted-Eigen-Plot für die 3 SIHK-Syteme mit-einbezogen werden .

Abb.35 zeigt den Brønsted-Eigen-Plot für die 3 untersuchten SIHK-Syteme .

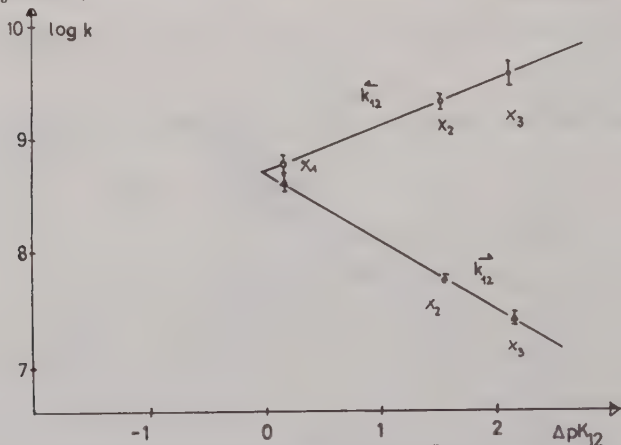


Abb.35 : Brønsted-Eigen-Plot für AO / Oc1cc(C)cc([N+](=O)[O-])c1 in BN , I=0.1m(TBAHP)
 $T = 25^\circ C$

$X_1 = Cl$, $X_2 = H$, $X_3 = CH_3$

Der in Abb.35 dargestellte Bereich sollte dem schraffierten Bereich in Abb.34 entsprechen .

Zusätzliche Meßpunkte im Bereich $\Delta pK_{12} < 0$ und $\Delta pK_{12} > 3$ wären von hohem Informationswert gewesen .

Im Bereich $\Delta pK_{12} < 0$ wäre somit eine genauere Bestimmung der Geradensteigung $\lg \alpha$ möglich gewesen . In der Theorie von Marcus /6/ kann mit Hilfe von $\lg \alpha$ eine Aussage über die Barrierenhöhe des nichtdiffusionskontrollierten Protonen-transfers gemacht werden .

Die beiden Kurvenäste in Abb.35 entsprechen nicht dem Sollwert von $\text{tg}\alpha = 1$ bei Diffusionskontrolle :

für $\vec{k}_{12}$ ist $\text{tg}\alpha = 0.611$

für $\overleftarrow{k}_{12}$ ist $\text{tg}\alpha = 0.385$

Auf eine detaillierte Auswertung mit Hilfe der Marcus-Theorie muß aber verzichtet werden , da zu wenig Meßpunkte vorliegen .

Im Bereich $\Delta pK_{12} > 3$ wäre es von Interesse gewesen, festzustellen, wann die Geradensteigung den Wert $\text{tg}\alpha = 0$ annimmt. Daraus wäre der Wert der Geschwindigkeitskonstante bei Diffusionskontrolle ausschließlich aus experimentellen Daten zugänglich geworden .

Bei der Erweiterung des Meßbereiches hinsichtlich der relativen Säurestärke in dem gewünschten Maße muß aber vorausgesetzt werden , daß über einen ΔpK_{12} -Bereich von ca. 6 Einheiten Mechanismen mit dem identischen Primärschritt



existieren sollten . Die Ergebnisse der thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen zeigten jedoch, daß Mechanismen mit obigem Primärschritt ab $\Delta pK_{12} \sim 3$ nicht mehr existieren, da ab diesem Bereich die Säure-Base-Reaktion in zunehmendem Maße durch Homokonjugationsgleichgewichte der Säure geprägt wird.

4.4.1.3 Die Aktivierungsparameter

Die Aktivierungsenergie für die Hin- bzw. Rückreaktion im System AO / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN wurde zu

$\Delta \vec{E}_{12} = 9.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $\Delta \overset{\leftarrow}{E}_{12} = 27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt (s.S.94) .

Dies würde für den einstufigen, exothermen Prozeß

$B + HA \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ folgendes Energieprofil ergeben :

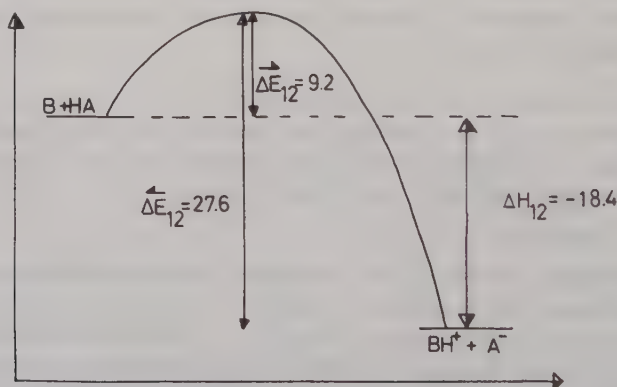


Abb.36 : Die Aktivierungsparameter für den Primärschritt im System AO / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN, $I=0.1m(TBAHP)$, Energiewerte in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Rückreaktion (Ionenrekombination) ist diffusionskontrolliert. Diffusionskontrolle in thermodynamisch ungünstiger Richtung (wie bei obiger Ionenrekombination) ist aber prinzipiell nicht möglich , denn der diffusionskontrollierten Reaktion muß die kleinste Aktivierungsenergie zugeordnet werden.

Eine Erklärung der im Bild 36 wiedergegebenen widersprüchlichen Gegebenheiten kann durch Postulierung eines 2-Stufenmechanismus erfolgen.

Der primäre Protonentransfer verlaufe nun in einer 2-stufigen Folgereaktion gemäß



$$K_1 = \frac{C_{BHA}}{C_B \cdot C_{HA}} \quad 4-79$$

$$K_2 = \frac{C_{BH^+} \cdot C_{A^-}}{C_{BHA}} \quad 4-80$$

Als neues Zwischenprodukt wird das Ionenpaar BHA angenommen, BHA soll in stationärer Konzentration vorliegen.

Wir nehmen weiterhin an, daß die Rekombination der freien Ionen zum Ionenpaar diffusionskontrolliert verläuft:

$$k_{-2} = k_d \quad 4-81$$

Die Bruttogeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion - k_{12} - kann somit ersetzt werden durch:

$$k_{12} = K_2^{-1} k_{-1} \quad 4-82$$

$$\text{Wegen } \frac{d \ln k_{12}}{dT} = \frac{d \ln K_2^{-1}}{dT} + \frac{d \ln k_{-1}}{dT} \quad 4-83$$

erhalten wir:

$$\Delta E_{12} = -\Delta H_2 + \Delta E_1 \quad 4-84$$

ΔH_2 ist die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation der Ionenpaare in freie Ionen, ΔE_1 ist die Aktivierungsenergie

der Rückreaktion Ionenpaar $\longrightarrow$ Edukte .

Wegen $k_{12} = k_1 / (K_2^{-1} k_{-1})$ 4-85

können wir $k_{12}^{\rightarrow} = k_1$ 4-86
setzen .

$k_{12}^{\rightarrow}$ wird die Bruttoaktivierungsenergie $\Delta E_{12}^{\rightarrow}$ zugeordnet .

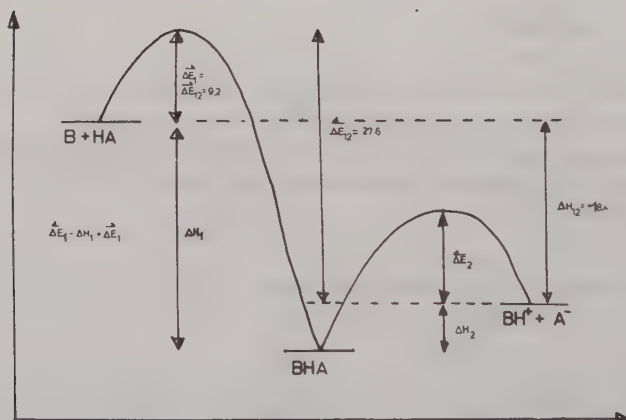


Abb.37: Energieprofil für erweiterten Primärschritt des Protonentransfers gemäß 4-78.

AO / 3-Methyl-4-nitrophenol in BN , I=0.1m(TBAHP)
Energiewerte in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Da wir Diffusionskontrolle für die Rückreaktion



angenommen haben, muß ΔH_2 (bezogen auf die Hinreaktion) > 0 sein. Bei Diffusionskontrolle wird die Aktivierungsenergie in grober Näherung der Aktivierungsenergie des viskosen Flusses gleichgesetzt, wobei die gelösten Reaktanten hinsichtlich der Fluidität den Solvensmolekülen gleichgesetzt werden. Die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses erhält man aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität gemäß:

$$\eta(T) = A e^{\Delta E_{\text{vis}} / RT} \quad 4-87$$

Für reines Benzonitril erhalten wir:

$$\Delta E_{\text{vis}}^{\text{BN}} = 11.3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{nach Daten von Bingham/68/})$$

Die Aktivierungsenergie $\Delta E_1^{\ddagger}$ für die Bildung der Ionenpaare ist mit 9.2 kJ mol^{-1} mit $\Delta E_{\text{vis}}^{\text{BN}}$ vergleichbar.

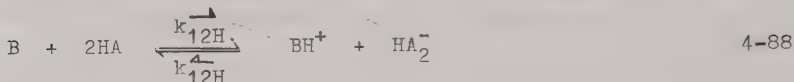
(Die Aktivierungsenergien des Primärschrittes wurden in BN bei 0.1 m Fremdsalzzusatz gemessen, $E_{\text{vis}}^{\text{BN}}$ bezieht sich dagegen auf leitsalzfreies BN.)

Ein Vergleich dieser beiden Größen ist aber trotzdem statthaft, da die Aktivierungsenergie der Primärreaktion unabhängig von der Ionenstärke ist.)

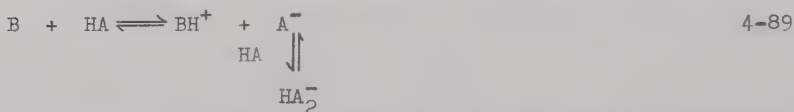
Obiges erweitertes Schema nach 4-78 würde in der Tat dem Mechanismus IPSIHOKO entsprechen, der in Konkurrenz zum Mechanismus SIHK diskutiert wurde (s. S. 53).

4.4.2 Die Säureüberschuß-Systeme

Als primären Schritt gemäß dem Mechanismus SIDOHK-A haben wir die Reaktion



identifiziert : eine trimolekulare Reaktion unter Bildung freier Ionen . Spalten wir das Schema 4-88 in 2 Stufen auf, so erhalten wir den bekannten Mechanismus SIHK



wobei die Spezies A^- in vernachlässigbar kleiner Konzentration vorliegen kann, sodaß sie einer thermodynamischen Identifizierung entgehen kann. Es kann lediglich mit kinetischen Daten entschieden werden , ob die gemessene Geschwindigkeitskonstante k_{12H} einem tatsächlichen 1-Stufenprozeß zuzuordnen ist , oder ob sie als Bruttogeschwindigkeitskonstante für den 2-Stufenprozeß 4-89 anzusehen ist .

Mit dem bisher vorliegenden Datenmaterial kann noch keine Entscheidung zugunsten einer der Alternativen getroffen werden .

Diffusionskontrolle

Hinsichtlich der trimolekularen Hinreaktion ist kein Vergleich mit k_d möglich , da k_d nur für bimolekulare Reaktionen Gültigkeit hat .

Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion(Ionenrekombination) sind für beide Säureüberschuß-Systeme von etwa gleicher Größe, obwohl 4-Chlor-3,5-dimethylphenol ca.5 mal acider sein dürfte als 3,5-Dimethylphenol .

AO/4-Chlor-3,5-dimethylphenol: $\overset{\triangle}{k}_{12H} = 1.7 \cdot 10^9 \text{ (l mol}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$

AO/3,5-Dimethylphenol : $\overset{\triangle}{k}_{12H} = 1.9 \cdot 10^9 \text{ (l mol}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$

Die $\overset{\triangle}{k}_{12H}$ -Werte liegen somit etwa um den Faktor 2 ü b e r dem Wert , der bei einer diffusionskontrollierten Ionenrekombination zu erwarten wäre . (Vgl.Tab.2o)
Zur Problematik der Geschwindigkeitskonstanten mit einem größeren Wert als k_d sei auf S.107 f hingewiesen .

5. Experimenteller Teil

5.1 Apparative Methodik

5.1.1 Die spektralphotometrische Titration

Die UV-spektroskopischen Messungen wurden an einem UV-Spektrometer des Typs DMR 21 der Fa. Zeiss durchgeführt .

Die Meßlösungen befanden sich in einer luftdicht abschließbaren Küvette gemäß Abb. 38.



Abb.38 : Meßküvette mit Thermostatisierungseinrichtung

Die Thermostatisierung der Meßlösung geschah durch eine speziell angefertigte Halterung , die maximalen Kontakt zwischen Meßgefäß und thermostatisierendem Mantel gewährleistete .

Die Temperaturmessung in der Lösung erfolgte durch Thermosonden mit Si-Dioden . Die Thermosonden wurden mit inertem

Material (Polyäthylen) überzogen .

Die Temperatur konnte auf 0.05°C genau gemessen werden,

und konnte innerhalb von 0.15°C konstant gehalten werden.

Bei Temperaturen deutlich unter Zimmertemperatur wurde N_2 in den Küvettenraum des Spektrometers geblasen, um Kondensatbildung von Wasser auf den optischen Teilen zu vermeiden .

Die Titration erfolgte durch sukzessive Zugabe von Säurelösung in die Stammlösung von Base mittels einer Bürette mit zwei verschieden dimensionierten Büettenarmen (1ml bzw. 25ml Gesamtvolumen) . Die Hähne waren aus inertem Material (PTFE-Hähne der Fa. Rotafllo und der Fa. Brand)

Bei der Auswertung der Titrationsdaten wurde die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur berücksichtigt /71,72/ .

Das Volumen der Lösung wurde durch Wägung über die Dichte der inertsalzhaltigen Lösung erhalten .

Die Einwaagekonzentration an freier Base betrug zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-4} m . Pro zu bestimmende Gleichgewichtskonstante

(K_{ges}) waren ca. 10 Meßpunkte nötig . Die thermodynamischen Daten (ΔH und ΔS) wurden durch Titrationsserien bei 6-8 verschiedenen Temperaturen im Bereich von $5-55^{\circ}\text{C}$ erhalten.

Die Titration wurde wiederholt , wenn bei den Auftragungen nach Kap. 3.2 schlechtere r^2 -Werte als 0.95 (bei statistischen Abweichungen) bzw. 0.98 (bei systematischen Abweichungen) erhalten wurden .

5.1.2 Probenvorbereitung bei T-Sprung -Messungen

Da die kinetischen Messungen durch fremde Säurespuren -wie CO_2 in der Atmosphäre-empfindlich gestört werden können , ist eine Abfüllapparatur entwickelt worden, die die Vorbereitung und Abfüllung der Probelösung unter völligem Luftausschluß gewährleistet . Siehe hierzu Abb. 39 und Schema 40 .

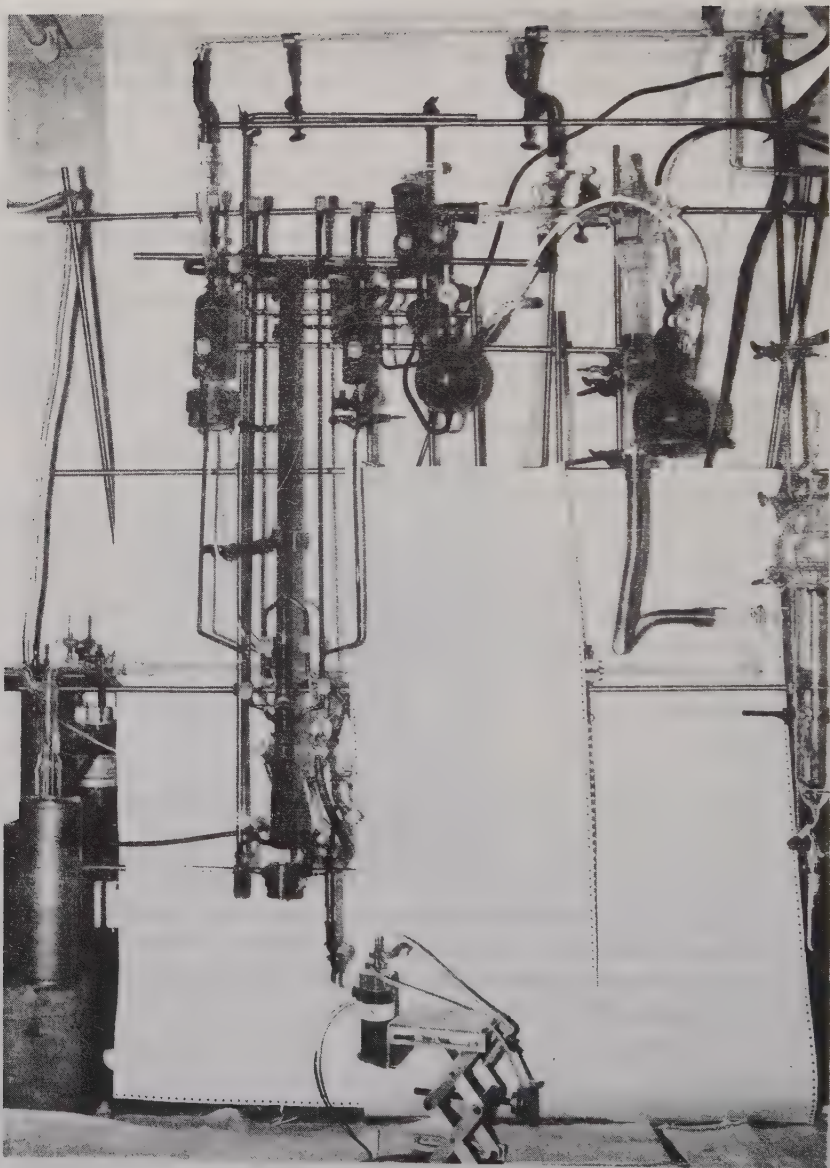


Abb.39 : Abfüll-Apparatur zur Probenvorbereitung für
T-Sprung-Experimente

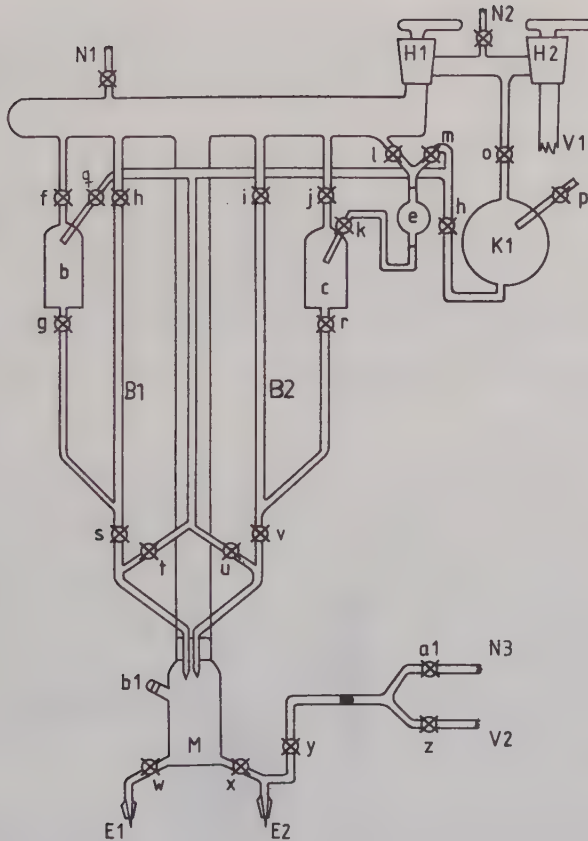


Abb.4c: Schema-Zeichnung der Abfüllapparatur für relaxationskinetische Messungen

Die Haupthähne H1 und H2 gestatten die wechselseitige Evakuierung und Inertgasfüllung (2-Ring- N_2) der Gesamtapparatur. Die N_2 -Zufuhr geschieht über die Hähne N1 und N2. Der Stickstoff wurde mit einem üblichen Verfahren noch nachgereinigt.

Im Vorratskolben K1 befindet sich das hochreine BN. Die Gefäße b und c beinhalten mit Leitsalz versetztes BN bzw. die mit Leitsalz versetzte Stammlösung der Säure.

Vorratsgefäß c kann über den Hahn j, das Eichgefäß e über den Hahn l und das Vorratsgefäß b über den Hahn f separat evakuiert werden. Die Vorratsgefäße b und c werden über die Hähne q bzw. k mit Lösung gefüllt.

Die beiden Bürettenzweige können mittels der Hähne h und i evakuiert werden. Sie werden über die Hähne g bzw. r gefüllt, wenn gleichzeitig die Bürettenhähne s und v geschlossen sind. Die Probelösung in der Mischkammer M wird durch Zugabe der Lösungen aus den Büretten E1 und E2 über die Bürettenhähne s bzw. v hergestellt. Der Zulauf zur Meßzelle ist mit E2, der Zulauf zu Meßküvette für UV-Messungen mit E1 gekennzeichnet.

Herstellung der Stammlösungen

AO-Lösungen

In die Mischkammer M wird unter N_2 eine abgewogene Menge AO gegeben, kurz evakuiert, und unter N_2 -Druck eine bestimmte Menge von Inertsalzlösung über den Bürettenhahn s zugegeben. Mit einem Magnetprüher wird die Lösung innig vermischt. Die Einwaagekonzentration an AO betrug $(2-20) \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Zu Kontrollzwecken wird die Konzentration der AO-Lösung spektralphotometrisch bestimmt. Hierzu wird eine geeichte Menge an Lösung über den Auslaufhahn E1 in eine geschlossene Küvette gegeben.

Säure-Lösungen

In das Vorratsgefäß c wird unter N_2 die entsprechend berechnete Menge an Leitsalz und Säure gegeben. Anschließend wird mittels des Eichgefäßes e eine genau bestimmte Menge an Lösungsmittel (42.86 ml) in das Vorratsgefäß c gegeben. Sodann wird mit einem Magnetprüher für gute Durchmischung der Komponenten gesorgt.

Probelösung

In die in der Mischkammer M befindliche Stammlösung von AO

wird über den Bürettenhahn v eine genau abgemessene Menge von Säurestammllösung gegeben. Durch erneute spektralphotometrische Konzentrationsbestimmung erhalten wir den Gehalt an AOH^+ .

--

Während der Vorbereitung der Probelösung wird über die Leitung V2 die Meßzelle separat evakuiert (Hahn z) . Mit geringem N_2 -Überdruck wird über den Hahn x die Probelösung in die evakuierte Zelle gegeben . Der Hahn x wird dann geschlossen ,; man gibt über die Hähne a1 und y noch kurz etwas N_2 -Überdruck in die Meßzelle . Die Meßzelle wird dann sofort in die thermostatisierbare Halterung der T-Sprung-Apparatur gestellt .

Die Meßzelle

Vgl. Abb.41 und 42

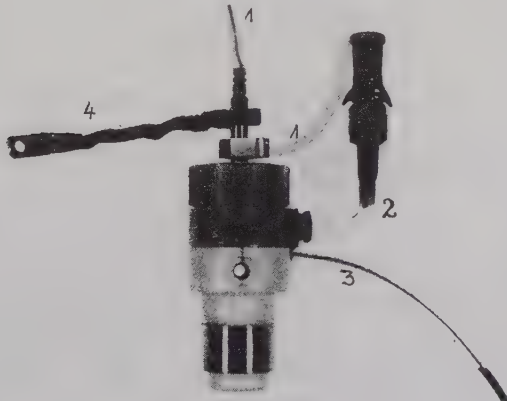


Abb.41: Meßzelle für T-Sprung-Experimente

Erklärung siehe Text

Die Probelösung wird über den Einfüllstutzen 2 in die Meßzelle gegeben. Die Thermostatisierung geschieht im oberen Elektroden-
teil , die Zuleitungen zum Thermostatenbad sind mit 1 gekennzeichnet . Die Temperaturmessung in der Probelösung geschieht mittels einer Si-Diode als Thermosonde (3). Es ist darauf zu achten,

daß die Temperaturmessung während des T-Sprunges zu unterbrechen ist, da sonst Kriechströme über die Thermosonde das angeschlossene Digitalvoltmeter zerstören können .

Mit 4 ist das niederohmige Erdungskabel bezeichnet.

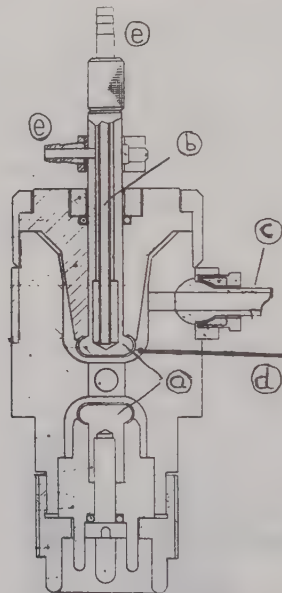


Abb.42: Schnitt-Zeichnung der Meßzelle

In Abb.42 sind die Pt-Elektroden mit a gekennzeichnet. Bei der oberen Elektrode wird deren Innenraum(b) thermostatisiert, die Anschluß-Stutzen zum Thermostaten tragen die Bezeichnung e .

c ist der Einfüllstutzen für die Probelösung, d ist die Thermosonde zur Messung der Temperatur im Probenraum.

Der Korpus der Meßzelle besteht aus massivem Teflon.

Die Meßzelle hat eine Leckrate von $U \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ (Torr·l·sec⁻¹).

H₂O-Spuren stören offensichtlich die kinetischen Messungen in BN nicht. Probelösungen mit gleicher Konzentration an Säure bzw. Base und verschiedenem H₂O-Gehalt (bis ca. 0.01m) zeigten praktisch gleiche Relaxationszeiten.

5.1.3 Durchführung des T-Sprung-Experimentes

5.1.3.1 Der T-Sprung

Die Temperaturerhöhung bei Joule'scher Aufheizung berechnet sich nach 4-4 zu

$$\delta T = \frac{C U^2}{2 c_p \rho V}$$

Bei den Messungen wurde eine Spannung von 30kV gewählt, die Kapazität des Kondensators betrug 0.02 μ F. Das Volumen homogener Aufheizung ist durch die Elektrodenoberfläche (1 cm²) und den Elektrodenabstand (1.5 cm) gegeben. V = 1.5 ml.

Die spezifische Wärme für BN (die hier der spezifischen Wärme der Meßlösung gleichgesetzt werden soll) beträgt $c_p = 0.4412 (\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \text{Grd}^{-1})$ im Temperaturbereich von 20 bis 180°C /70/.

Mit obigen Daten erhalten wir: $\delta T = 3.2^\circ \text{C}$

Bei der Thermostatisierung der Meßzelle ist also darauf zu achten, daß die Temperatur vor dem T-Sprung um 3.2 °C unter der Solltemperatur liegt.

Von jeder Probelösung wurden 3-6 T-Sprünge gemacht. Die T-Sprünge zeigten gut reproduzierbare Relaxationszeiten und Relaxationsamplituden.

5.1.3.2 Die Auswertung der T-Sprünge

Die digital registrierten (Biomation 805) T-Sprünge werden im Rechenzentrum auf Band gelesen. Die Datensätze werden gemäß Gl. 4-10 mit dem Programm "ANTEST4" ausgewertet. Dieses Programm paßt mit dem Formalismus von "LEP3DS" die 2 gesuchten Amplituden und die gesuchte Relaxationszeit in iterativer Weise einander an. Die Relaxationszeit der Aufheizung - τ_{HZ} - wird als nicht zu iterierende Konstante vorgegeben. Zur Analyse gelangen die Mittelwerte $\bar{T}_i$ der bei einer Problemlösung mehrfach erhaltenen Relaxationszeiten T_i .

Die Relaxationszeit der Aufheizung - τ_{HZ} - ist im Temperaturbereich von 10-60°C praktisch konstant. Dies bestätigten Leitfähigkeitsmessungen in BN mit 0.1m TBAHP, wobei τ_{HZ} mittelbar über die Risetime $\tau = 1.3 RC$ bestimmt wurde. Bei allen T-Sprung-Experimenten wurde der Wert $\tau_{\text{HZ}} = 7 \mu\text{sec}$ verwendet.

5.2 Präparativer Teil

5.2.1 Reinigung von Lösungsmitteln

5.2.1.1 Reinigung von Benzonitril

5-6l technisches BN (BASF , Degussa) werden mit 200 ml H_3PO_4 (85%-ig) versetzt.
2Tage Rühren.

Nach Phasentrennung wird rasch abdestilliert ($P \approx 15$ torr, 80-90 °C) .

Ca. 4 l vorgereinigtes BN werden mit 80 g CaH_2 versetzt und anschließend in einer 1,5 m langen Füllkörperkolonne (Raschig-Ringe) unter Vakuum rektifiziert. Mit einem Druckregler wird der Druck von $P = 10$ torr konstant gehalten , die Siedetemperatur beträgt ca. 90°C . Destillationsgeschwindigkeit: ca. 10 Tropfen / min .

Das Destillat wird mit CaH_2 versetzt(50 g auf 4l) und unter Schutzgas ein zweites mal rektifiziert . Hierzu wird eine Füllkörperkolonne(Länge:1.2 m) mit Braunschweiger Wendeln benutzt . Im Gegensatz zur ersten Rektifikation wird nun ohne Schliff-Fett gearbeitet , d.h. sämtliche Hahnverbindungen, mit denen das Destillat in Berührung kommt ,wurden durch Teflon-hähne(Fa.Brand) ersetzt -. Die Schliffverbindungen an der Kolonne wurden mit einer Teflonmasse(Fa.Huth) versiegelt. Ein Vorlauf von ca. 3% wird verworfen.

Säurespuren in BN wurden durch Zugabe der Indikatorbase AO spektralphotometrisch nachgewiesen . Das gereinigte BN war praktisch säurefrei ($c < 5 \cdot 10^{-7}$ m) .

5.2.1.2. Reinigung von Acetonitril /73/

5 l CH_3CN werden mit 80 ml Brom und 50g Fe-Pulver versetzt. Man kocht 1-2 Tage am Rückfluß .

Bei der anschließenden Destillation werden 150 ml Vorlauf verworfen . In das Destillat gibt man 80 g KMnO_4 und kocht 24 h am Rückfluß . Man destilliert rasch ab und verwirft 250 ml Vorlauf .

Das Destillat wird mit 20-30g NaOH-Plättchen und 2-3ml H_2O versetzt . 24h Rühren .

Man filtriert ab und behandelt das Filtrat mit basischem Al_2O_3 (Fa. Woelm , Aktivitätsstufe I) in einer Chromatographie-Säule .

Anschließend wird das CH_3CN in einer 1,5 m langen Füllkörperkolonne (Raschigringe) unter Normaldruck und Inertgas (N_2) sehr langsam rektifiziert (ca. 2 Tropfen/min) .

5.2.2 Reinigung von Leitsalz

Sehr hohe Reinheitsanforderungen müssen an das Leitsalz gestellt werden .

Käufliches Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHF) (Fluka, pA) enthält noch störende Mengen an sauren Verunreinigungen . 40 g Rohsalz werden in 450 ml einer Mischung aus MeOH und H_2O (2:1) heiß gelöst . Man läßt auskristallisieren. Obige Prozedur wird wiederholt .

Das vorgereinigte Salz wird bei 40°C in frisch über K_2CO_3 destilliertem MeOH gelöst(75g Salz in 500 ml MeOH) . Sodann gibt man 30-40g Al_2O_3 (Woelm 2000, basisch) in die Lösung und rührt ca. 1h .

Man filtriert ab und engt auf ca. 200ml ein. Über Nacht läßt man das Salz auskristallisieren .

Das Salz wird bei $130-140^\circ\text{C}$ ca. 2 Tage am HV getrocknet .

5.2.3 Reinigung von substituierten Phenolen

4-Brom-Phenol

48g 4-Bromphenol(Riedel de Haen) werden in 100 ml Cyclohexan heiß gelöst . Man filtriert von Unlöslichem ab. Man engt die Lösung auf 50 ml ein und läßt auskristallisieren . Das Produkt wird am HV bei RT sublimiert . Der Sublimationsfinger wird mit flüssigem N_2 gekühlt .

4-Chlor-3,5-dimethylphenol

20 g Rohprodukt (Ega) werden in 100 ml Petroläther(90-100°C) 2 mal umkristallisiert . Anschließend wird bei 105°C sublimiert. Kühlung des Sublimationsfingers mit flüssigem N_2 .

4-Chlor-3-methylphenol

48 g Rohprodukt (Merck) werden in 200 ml Petroläther(90-100°C) 3 mal umkristallisiert . Anschließend erfolgt Sublimation bei RT , die Kühlung des Sublimationsfingers geschieht mit flüssigem N_2 .

4-Cyan-Phenol

15g Rohprodukt (Ega) werden in 100 ml aqua dest. mehrfach umkristallisiert. Bei 110°C wird am HV sublimiert. Kühlung des Sublimationsfingers mit flüssigem N_2 .

3,4-Dichlorphenol

15g Rohprodukt (Merck) werden in 150 ml Petroläther(100-120°C) gelöst und engt auf ca. 100 ml ein .Man läßt auskristallisieren. Anschließend erfolgt Sublimation am HV bei 40°C. Der Sublimationsfinger wird mit flüssigem N_2 gekühlt.

3,5-Dichlorphenol

15g Rohprodukt(Merck) werden in 60 ml Petroläther(90-100°C) 2 mal umkristallisiert . Die Sublimation erfolgt am HV bei 50°C unter Kühlung des Sublimationsfingers mit flüss. N_2 .

3,5-Dimethylphenol

14g Rohprodukt(Ega) werden in 100ml Petroläther(90-100°C) 2 mal umkristallisiert . Man sublimiert am HV bei 60°C .
Kühlung des Sublimationsfingers mit flüss.N₂ .

3,4-Dinitrophenol

5g des braunen Rohproduktes (Ega) werden in 100 ml aqua dest. aufgeschlämmt und durch mehrfache Extraktion mit Äther von Fremdsalzen befreit .Beim Abziehen des Äthers erhält man eine braune,schmutzige Kristallmasse . Diese Lösung wird in aqua dest. eingerührt:es fallen sehr feine,leicht gelbliche Kristalle aus , die anschließend am HV bei 120°C getrocknet werden.

4-Fluorphenol

15g Rohprodukt(Aldrich) werden 2 mal in 150ml Petroläther (100-120°C) umkristallisiert(Animpfen!) . Die Kristalle werden am HV bei RT getrocknet .

3-Methyl-4-nitrophenol

13g Rohprodukt(Ega) werden in 250ml aqua dest. mehrfach umkristallisiert. Anschließend erfolgt Sublimation am HV bei 120°C .

3-Nitrophenol

10g Rohprodukt(Riedel de Haen) werden in 200ml aqua dest. 2 mal umkristallisiert. Sodann erfolgt Sublimation am HV bei 80°C . Kühlung des Sublimationsfingers mit flüss. N₂ .

4-Nitrophenol

5g Rohprodukt(Aldrich) werden in 300ml aqua dest. 2 mal umkristallisiert . Sodann wird in 50ml Toluol umkristallisiert. Trocknung am HV bei RT.

3,4,5-Trichlorphenol

10g Rohprodukt(Ega) werden in 100ml Petroläther(90-100°C) 2 mal umkristallisiert. Anschließend erfolgt Sublimation am HV bei 90°C .

3-Trifluormethyl-4-nitrophenol

10g Rohprodukt(Fluka) werden in 3 l Petroläther(60-80°C) 2 mal umkristallisiert . Anschließend erfolgt Sublimation am HV bei 60°C . Kühlung des Sublimationsfingers mit flüss.N₂ .

5.2.4 Reinigung von substituierten Benzoessäuren

Sämtliche in Tab.3 angeführten Benzoessäurederivate lassen sich nach einer einheitlichen Vorschrift reinigen :

Man gibt ca.5-10g des Rohproduktes in eine Mischung aus H₂O und EtOH (Mischungsverhältnis 1:1 bis 2:1) und kristallisiert 2 mal um . Sodann wird am HV behutsam sublimiert .

5.2.5 Reinigung von Acridinorange

Ausgangsmaterial ist das Hydrochlorid AOH^+Cl^- (Fluka) .

5g des Hydrochlorides werden in 250ml MeOH heiß gelöst .

Man filtriert von Unlöslichem ab .

Das Hydrochlorid wird durch 2-maliges Umkristallisieren vorgereinigt .

Eine methanolische Lösung des Hydrochlorides wird dann sehr langsam mit wässriger NaOH (pH = 12.0) unter kräftigem Rühren versetzt. Dabei entsteht ein satt-gelber Niederschlag der freien Base AO .

Die freie Base wird in wenig MeOH gelöst und mit HBF₄ (50%ig) versetzt:es entsteht ein voluminöser,hellroter Niederschlag des Tetrafluoroborates .

Das Tetrafluoroborat wird durch Zugabe von wässriger NaOH (pH=12.0) wieder in die freie Base AO umgewandelt . Das AO wird unter N₂ abfiltriert und mit wässriger NaOH(pH=12.0) gewaschen .

Die Base wird am HV bei 120°C getrocknet.

Schließlich wird das AO in gereinigtem Hexan umkristallisiert, und erneut am HV getrocknet .

Das Dünnschichtchromatogramm enthielt keine nachweisbaren Verunreinigungen .

5.2.6 Präparation von 3-Chlor-4-nitrophenol /74/

Man verflüssigt 30g 3-Chlorphenol durch Zugabe von 5ml EtOH. Die Nitriersäure besteht aus 50g H_2SO_4 konz. und 37g $NaNO_3$. Diese Komponenten werden vorsichtig in 70ml H_2O gelöst . Das flüssige 3-Chlorphenol wird langsam in das Nitrieragens gegeben. Man achtet darauf , daß die Reaktionstemperatur $25^{\circ}C$ nicht übersteigt (Eisbad) . Nach 2-stündigem Rühren wird mit 200ml H_2O verdünnt . Der feste Rückstand wird mit H_2O gewaschen und einer 2-maligen Wasserdampfdestillation unterzogen . Das Nebenprodukt - 3-Chlor-6-nitrophenol - erhalten wir im Destillat als gelbes Öl , das alsbald kristallin erstarrt .

Das gewünschte Produkt wird aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation aufgearbeitet .

Das braune Öl wird in heiße, verdünnte HCl gegeben . Nach einigen Stunden erstarrt das Öl zu einem Kristallbrei .

Die Rohkristalle werden 2 mal aus H_2O umkristallisiert.

Man erhält blaßgelbe Nadeln .

Smp.: $120^{\circ}C$ (Lit.: $120-121^{\circ}C$)

5.2.7 Präparation von 3,5-Dimethyl-4-nitrophenol /75/

61g 3,5-Dimethylphenol werden in 70ml Diäthyläther gelöst. Unter heftigem Rühren gibt man vorsichtig verdünnte HNO_3 (31ml HNO_3 konz + 220ml H_2O) in die ätherische Lösung . Sobald die Reaktion eingetreten ist , kühlt man mit einem Eisbad und läßt die restliche HNO_3 langsam (in ca. 2h) in die Reaktionslösung eintropfen . Man zieht den Äther ab und unterwirft die verbleibende Lösung einer Wasserdampfdestillation. Im Destillat finden wir das Nebenprodukt 3,5-dimethyl-2-nitrophenol . Das gewünschte Produkt befindet sich im Destillations-

rückstand .Der teerartige Rückstand wird mehrfach mit heißem H_2O extrahiert. In der wässrigen Phase entstehen beim Erkalten braungelbe Kristalle.

Durch Umkristallisieren in einer Mischung aus $CHCl_3$ und Petroläther(70 - 90°C) im Verhältnis 1:1 erhält man hellgelbe, nadelförmige Kristalle .

Smp.: 108°C (Lit.: 108,5°C)

5.2.8 Präparation der Tetraalkylammoniumsalze von 4-nitrosubstituierten Phenolen

10 mmol Tetrabutylammomiumbromid (Fluka,pA) (3.22g) werden in 50ml H_2O gelöst . Man gibt Ag_2O im Überschuß hinzu(~ 4g). Das Ag_2O muß frisch hergestellt und fein gesiebt sein . Die Lösung wird 2h kräftig geschüttelt .Anschließend wird von Ag_2O und AgBr abgenutscht.

Der Gehalt an Hydroxid wird durch Titration eines Aliquotes gegen Phenolphthalein bestimmt.

Eine äquimolare Menge an Phenolderivat wird in 50ml MeOH gelöst.Man tropft langsam die Phenollösung in die wässrige Hydroxidlösung . Nach kurzer Zeit entsteht ein voluminöser, gelb-orangener Niederschlag von Phenolat . Nach Abnutschen wird das Salz in ca.3ml Aceton gelöst und langsam mit 100ml Diäthyläther versetzt. Das Salz kristallisiert über Nacht in feinen Nadeln aus. Die Kristalle werden am HV bei 60°C getrocknet.

(Eine analoge Vorschrift gilt für die Präparation des Tetraäthylammoniumsalzes von 4-Nitrophenol)

N(Bu)₄-3-Chlor-4-nitrophenolat: Smp.: 136.2°C

N(Bu)₄-3,5-Dimethyl-4-nitrophenolat: Smp.: 67.0°C

N(Bu)₄-3-Methyl-4-nitrophenolat: Smp.: 147.4°C

N(Et)₄-4-Nitrophenolat: Smp.: 99.5°C

Die Reinheit der Salze wurde überprüft, indem man diese in Lösung mit Säure (HClO_4) versetzte und den Gehalt an freigesetztem Phenol UV-spektrometrisch bestimmte. Bei allen Salzen konnte innerhalb der Fehlergrenze für den Extinktionskoeffizienten der freien Säure praktisch 100%-ige Reinheit nachgewiesen werden.

5.2.9 Präparation der Tetraalkylammoniumsalze mit homokongugaten Anionen einiger Phenolderivate

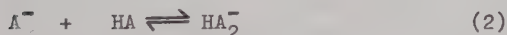
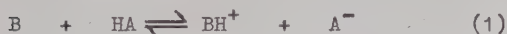
10mmol (3.78g) von Tetrapentylammoniumbromid (Fluka, pA) werden in 50ml H_2O heiß gelöst. Man gibt frisch hergestelltes und fein gesiebtes Ag_2O in Überschuß hinzu und schüttelt die Lösung ca. 2h lang. Man filtriert von Ag_2O und AgBr ab. Die Hydroxidkonzentration wird durch Titration eines Aliquotes gegen Phenolphthalein bestimmt. Die exakt doppelt-äquimolare Menge an Phenolderivat wird in 100ml MeOH gelöst. Die wässrige Hydroxidlösung wird langsam in die methanolische Phenollösung gegeben. In der Lösung entstehen kurzzeitig ölige Tröpfchen, die bei gelindem Erwärmen jedoch wieder verschwinden. Die methanolisch-wässrige Lösung läßt man solange bei RT stehen, bis praktisch alles Methanol verdunstet ist. Nach ca. 5-8 Tagen erhält man schöne Kristallnadeln. Die Reinheit der homokongugaten Salze wurde durch Säurezugabe (HClO_4) spektralphotometrisch über die Extinktion der freigesetzten Säure und elementaranalytisch überprüft. Bei allen Salzen konnte die Stöchiometrie für homokongugate Salze nachgewiesen werden (Kation- HA^-). (Analog wird bei der Präparation von Tetrahexylammonium-4-Bromphenolat verfahren)

Schmelzpunkte der homokongugaten Salze:

Kation	Säure	Smp.
$\text{N}(\text{Hex})_4^+$	4-Bromphenol	59.7°C
$\text{N}(\text{Pent})_4^+$	4-Chlor-3,5-dimethylphenol	106.7°C
$\text{N}(\text{Pent})_4^+$	4-Chlor-3-methylphenol	78.5°C
$\text{N}(\text{Pent})_4^+$	3,5-Dimethylphenol	76.7°C
$\text{N}(\text{Pent})_4^+$	3,4,5-Trichlorphenol	99.3°C
$\text{N}(\text{Pent})_4^+$	4-Cyanphenol	85.7 °C

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die Kinetik und die Mechanismen von Säure-Base-Reaktionen in dem dipolar-aprotischen Lösungsmittel Benzonitril untersucht. Bei der Umsetzung der Indikatorbase Acridinorange(B) mit verschiedenen Phenolen HA in Benzonitril konnten gekoppelte Gleichgewichtssysteme nachgewiesen werden, in denen neben freien, solvatisierten Kationen (BH^+) und Anionen (A^-) Wasserstoffbrückenkomplexe aus Anionen und Phenolmolekülen (homokonjugate Anionen HA_2^- , $H_2A_3^-$) existieren. Die Gleichgewichte 1-3 stellen die Elementarschritte beim Protonentransfer in allen untersuchten Systemen dar:



Durch Untersuchung der Systeme mit der Methode der spektralphotometrischen Titration konnte gezeigt werden, daß in Abhängigkeit von der Säurestärke der Phenole verschiedene Kombinationen von Gleichgewichten vorliegen:

a) saure Phenole: 3-Chlor-4-nitrophenol, 4-Nitrophenol,
 3-Methyl-4-nitrophenol

Hier treten nur die Gleichgewichte (1) und (2) in Erscheinung.

b) Phenole mittlerer Acidität: z.B. 3,5-Dichlorphenol,
 4-Bromphenol

Bei diesen Systemen liegt eine komplexere Kombination vieler Gleichgewichte vor, unter denen die Elementarschritte (1) bis (3) die Hauptrolle spielen dürften.

c) schwach saure Phenole: 4-Chlor-3-methylphenol, 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol

Hier wurden die Gleichgewichte (1) bis (3) beobachtet, wobei eine anionische Spezies - entweder A^- oder HA_2^- - in nicht meßbarer Konzentration vorliegt. Beim 4-Chlor-3-methylphenol ist HA_2^- nicht nachweisbar, der Mechanismus läßt sich als Kombination von (1) und (4) beschreiben:



Bei den noch schwächer sauren Phenolen 4-Chlor-3,5-dimethylphenol und 3,5-Dimethylphenol kann durch Gleichgewichtsmessungen nicht unterschieden werden, ob eine Kombination von (1) und (4) vorliegt, oder ob eine Kombination von (3) und (5) gültig ist:



Die Gleichgewichtskonstanten und die thermodynamischen Parameter ΔH und ΔS wurden bei den Systemen a) und c) für alle auftretenden Gleichgewichte bestimmt.

Mit Hilfe des Temperatursprung-Verfahrens wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die endergonisch verlaufenden Primärschritte (1) bzw. (5) für die Systeme a) und c) (mit Ausnahme von 4-Chlor-3-methylphenol) gemessen.

Für das System Acridinorange/3-Methyl-4-nitrophenol wurden zusätzlich die Aktivierungsparameter im Temperaturbereich von 18 - 50°C bestimmt.

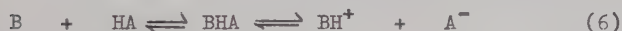
Bei den kinetischen Messungen kam eine neu entwickelte Abfüllapparatur zum Einsatz, die eine Probenvorbereitung unter totalem Luftausschluß gewährleistet.

Den Systemen mit den schwach sauren Phenolen 4-Chlor-3,5-dimethylphenol und 3,5-Dimethylphenol konnte auf Grund der kinetischen Daten ein Mechanismus zugeordnet werden, bei dem nur die Gleichgewichte (3) und (5) zu berücksichtigen sind.

Die Auswertung der bei 25°C erhaltenen kinetischen Daten bei den Systemen a) bestätigt zunächst, daß der Bruttoreaktionsmechanismus nur mit den Elementarschritten (1) und (2) beschrieben werden kann. Die Brønsted-Relation wird gut erfüllt.

Für die Hinreaktion von (1) wurden Geschwindigkeitskonstanten gefunden, die deutlich unter dem Wert bei Diffusionskontrolle liegen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Ionenrekombination (Rückreaktion von (1)) ergeben überraschenderweise Werte, die über dem Grenzwert bei Diffusionskontrolle liegen. Eine Diskussion dieses Ergebnisses in Verbindung mit den Daten der Aktivierungsparameter für das System AO/3-Methyl-4-nitrophenol läßt hingegen den Schluß zu, daß der Protonenübertragungsschritt (1) als ein 2-Stufenprozeß mit stationär vorliegendem Ionenpaar BHA anzusehen ist :



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hinreaktion von (6) ist die Dissoziation des Ionenpaares in freie Ionen.

Literaturverzeichnis

- 1 M.Eigen und L.DeMaeyer:"Relaxations Methods" in
"Techniques of Organic Chemistry" , Bd.VIII,2; ed.
Weißberger , Wiley,New York (1963)
- 2 M.Eigen, Angew.Chem.75 ,489 (1963)
- 3 C.J.D.v.Grotthuss,Ann.Chem.58 , 54 (1806)
- 4 R.A.Marcus,J.Phys.Chem.24,966 (1956)
- 5 A.O.Cohen und R.A.Marcus,J.Phys.Chem.72,4269 (1968)
- 6 R.A.Marcus,J.Am.Chem.Soc.91,7224 (1969)
- 7 E.F.Caldin,J.Chem.Soc.(B),859 (1967)
- 8 E.F.Caldin,J.E.Crooks und D.O'Donnell,J.Chem.Soc.Farad.I,
69 ,993 (1973)
- 9 K.J.Ivin,J.J.McGarvey und E.L.Simmons, J.Chem.Soc.
Farad.I,67 ,97 (1971)
- 10 K.J.Ivin,J.J.McGarvey,E.L.Simmons und R.Small,J.Chem.Soc.
Farad.I,67,104 (1971)
- 11 J.E.Crooks und B.H.Robinson, Trans.Farad.Soc.66,1436 (1970)
- 12 J.E.Crooks und B.H.Robinson, Trans.Farad.Soc.66,1707 (1970)
- 13 J.E.Crooks,P.J.Sheridan und D.O'Donnell,J.Chem.Soc.(B),
1285 (1970)
- 14 E.F.Caldin,J.E.Crooks und D.O'Donnell, J.Chem.Soc.Farad.I,
69,1000 (1973)
- 15 K.J.Ivin,J.J.McGarvey und E.L.Simmons,J.Chem.Soc.Farad.I,
69,1016 (1973)
- 16 G.D.Burfoot,E.F.Caldin und H.Goodman,J.Chem.Soc.Farad.I,
70,105 (1974)
- 17 G.D.Burfoot und E.F.Caldin,J.Chem.Soc.Farad.I,72,963 (1976)
- 18 M.v.Smoluchowski,Z.Phys.Chem.92,129 (1917)

- 19 R.M.Noyes, *Progr. Reaction Kin.* 1, 129 (1961)
- 20 E.F.Caldin und K.Tortschanoff, *J. Chem. Soc. Farad. I*, 74, 1804 (1978)
- 21 H.Baba, A.Matsuyama und H.Kokubun, *Spectrochim. Acta*, 25A, 1709 (1969)
- 22 R.G.Pearson und D.G.Vogelsong, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1038 (1958)
- 23 J.W.Bayles und A.Chetwyn, *J. Chem. Soc.*, 2328 (1958)
- 24 H.Romanowski und L.Sobczyk, *J. Phys. Chem.* 79, 2535 (1975)
- 25 R.A.Hudson, R.M.Scott und S.N.Vinogradov, *Spectrochim. Acta*, 26A, 337 (1970)
- 26 T.Jasinski, A.A.El-Hrakany, A.A.Taba und H.Sadik, *Croatica Chim. Acta*, 49, 767 (1977)
- 27 J.Bron und E.L.Simmons, *J. Phys. Chem.*, 80, 1854 (1976)
- 28 R.Süttinger, *Diplomarbeit, Universität Freiburg* (1975)
- 29 I.M.Kolthoff, S.Bruckenstein und M.K.Chantooni jr., *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3927 (1961)
- 30 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., *J. Phys. Chem.* 66, 1975 (1962)
- 31 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2195 (1962)
- 32 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1004 (1965)
- 33 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., *J. Phys. Chem.* 70, 856 (1966)
- 34 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni jr. und S.Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5430 (1966)
- 35 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni jr. und S.Bhowmik, *Anal. Chem.* 39, 315 (1967)
- 36 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4621 (1969)
- 37 M.K.Chantooni jr. und I.M.Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7025 (1970)

- 38 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., J. Am. Chem. Soc. 93, 3843 (1970)
- 39 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., J. Am. Chem. Soc. 95, 8539 (1973)
- 40 I.M.Kolthoff, Anal. Chem. 46, 1992 (1974)
- 41 M.K.Chantooni jr. und I.M.Kolthoff, J. Phys. Chem. 80, 1306 (1976)
- 42 J.F.Coetzee und G.P.Cunningham, J. Am. Chem. Soc. 87, 2534 (1965)
- 43 J.F.Coetzee und G.R.Padmanabhan, J. Phys. Chem. 69, 3193 (1965)
- 44 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni, J. Am. Chem. Soc. 85, 426 (1963)
- 45 M.K.Chantooni jr. und I.M.Kolthoff, J. Phys. Chem. 77, 527 (1973)
- 46 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., J. Am. Chem. Soc. 87, 4428 (1965)
- 47 J.F.Coetzee und D.K.McGuire, J. Phys. Chem. 67, 1810 (1963)
- 48 J.F.Coetzee und R.Mei-Shun Lok, J. Phys. Chem. 69, 2690 (1965)
- 49 J.F.Coetzee, G.R.Padmanabhan und G.P.Cunningham, Talanta 11, 93 (1964)
- 50 J.F.Coetzee und G.R.Padmanabhan, J. Phys. Chem. 66, 1708 (1962)
- 51 J.F.Coetzee und G.R.Padmanabhan, J. Am. Chem. Soc. 87, 5005 (1965)
- 52 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 1376 (1975)
- 53 I.M.Kolthoff und M.K.Chantooni jr., J. Am. Chem. Soc. 91, 25 (1969)
- 54 M.M.Kreevoy, J. Am. Chem. Soc. 99, 5207 (1977)
- 55 D.W.Marquard , du Pont Inc. Wilmington, Delaware (1964)

- 56 G.Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, (1972) , S.134
- 57 F.Strohbush, Habilitationsschrift, Freiburg (1979)
- 58 G.H.Czerlinski, "Chemical Relaxation", M.Dekker Inc., New York (1966)
- 59 C.F.Bernasconi, "Relaxation Kinetics", Academic Press, New York (1976)
- 60 G.G.Hammes und P.R.Schimmel, J.Phys.Chem.70, 2319 (1966)
- 61 G.W.Castellan, Ber.d.Bunsengesellschaft, 67, 898 (1963)
- 62 J.G.Kirkwood und B.Crawford, J.Phys.Chem.60, 1375 (1956)
- 63 E.McLaughlin, Trans.Farad.Soc.55, 28 (1959)
- 64 W.J.Moore und D.O.Hummel, Physikalische Chemie, 1. Aufl., W.de Gruyter, Berlin (1973), S.458
- 65 P.Debye, Trans.Electrochem.Soc.82, 265 (1942)
- 66 M.Eigen, W.Kruse, G.Maass und L.DeMayer, Prog.React.Kin.2, 287 (1964)
- 67 A.Weller, Prog.React.Kin.1, 189 (1961)
- 68 E.C.Bingham , H.S.van Klooster und W.G.Kleinspehn, J.Phys.Chem.24, 7 (1920)
- 69 A.O.Bell , J.Chem.Soc., 596 (1930)
- 70 W.Luginin , Chem.Zentralbl. I, 451 (1900)
- 71 A.Böttcher, Physica 6, 59, 67 (1939)
- 72 P.Walden und E.J.Birr, Z.Phys.Chem.A, 144, 273 (1929)
- 73 J.Heinze, H.Magg, J.Schwart, F.Strohbush und R.Süttinger, unveröffentlicht
- 74 H.H.Hodgson und F.H.Moore, J.Chem.Soc.127 , 1600 (1925)
- 75 R.Adams und H.W.Stewart, J.Am.Chem.Soc.63, 2859 (1941)

LEBENS LAUF

Angaben zur Person

Name: Rudolf Richard Süttinger
Geburtstag: 10. Juni 1948
Geburtsort: Steingaden (Obb.)
Eltern: Dr. Richard Süttinger, Diplom-Ingenieur
und Gertrud Süttinger, geb. Richter

Zeitlicher Verlauf der Ausbildung

1954-1959	Volksschule Schongau
1959-1968	Math.-Naturwissenschaftliches Gymnasium Schongau
1968-1970	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians- Universität zu München
Okt. 1970	Diplomchemiker-Vorprüfung
Okt. 1970 bis Okt. 1975	Studium der Chemie an der Albert-Ludwigs- Universität zu Freiburg i.Br.
Sept. 1974 bis Mai 1975	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Freiburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. W. Zimmermann
Mai 1975	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Okt. 1975 bis Jan. 1980	Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Freiburg unter der Leitung von Herrn Doz. Dr. F. Strobusch
ab Aug. 1979	wissenschaftlicher Angestellter bei einem Projekt der Deutschen Forschungsgemein- schaft
	Von 1969 bis 1977 war ich Stipendiat bei der Studienstiftung des Deutschen Volkes

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791